



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I684826 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：105139455

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.：

**G03F7/004 (2006.01)****C08F222/06 (2006.01)****C08F232/08 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****G03F7/32 (2006.01)****G03F7/40 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)****H01L21/312 (2006.01)**

(30)優先權：2015/11/30

美國

62/260,881

(71)申請人：日商住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：坎達那拉曲奇 帕拉蒙 KANDANARACHCHI, PRAMOD (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201522397A

US 6103445A

US 9063411B2

US 2014/0087293A1

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 74 頁

(54)名稱

可光成像組成物、硬化產物形成方法、硬化產物及包含該硬化產物的光電子或微電子裝置

(57)摘要

本發明揭示了包含含光致產酸劑(PAG)及鹼之一系列組成物之實施形態並對其主張權益。該組成物係用作永久介電材料。更特定言之，實施形態揭示了包含含各種降莖烯型環烯烴單體和馬來酸酐的一系列共聚物、PAG 及鹼之組成物，其中馬來酸酐係完全或部分水解，例如開環且完全或部分酯化，該組成物係用於形成在其他各種用途中有效應用於各種電子材料中之永久介電材料。

指定代表圖：

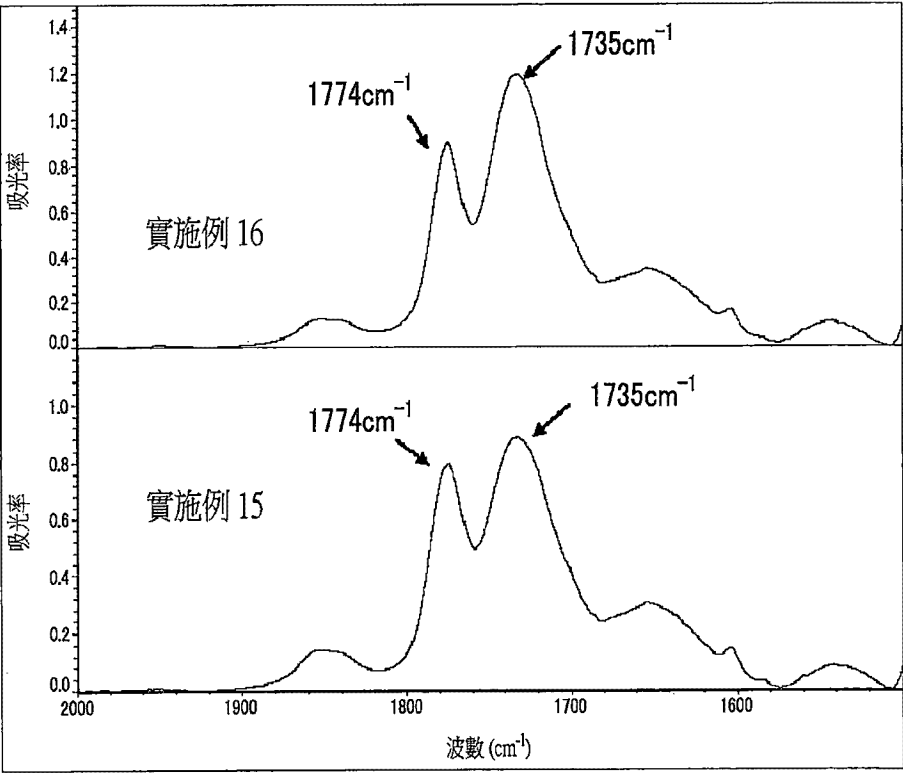


圖1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

可光成像組成物、硬化產物形成方法、硬化產物及包含該硬化產物的光電子或微電子裝置

A PHOTOIMAGEABLE COMPOSITION, A PROCESS FOR FORMING A CURED PRODUCT, A CURED PRODUCT AND AN OPTOELECTRONIC OR MICROELECTRONIC DEVICE COMPRISING THE CURED PRODUCT

## 【技術領域】

【0001】 本申請案主張 2015 年 11 月 30 日申請之美國臨時申請案第 62/260,881 號之權益，該申請案以全文引用的方式併入本文中。

【0002】 本發明係關於含有可用作永久介電材料之光致產酸劑(PAG)及鹼之一系列組成物。更特定言之，本發明係關於包含各種降苡烯型環烯烴單體和馬來酸酐的一系列共聚物、PAG 及鹼之組成物，其中馬來酸酐係完全或部分水解(例如開環且完全或部分酯化)，該組成物係用於形成在其他各種用途中有效應用於各種電子材料中之永久介電材料。

## 【先前技術】

【0003】 隨著微電子裝置以較小幾何形狀來製造，對符合有限較小幾何形狀之嚴格要求的高級材料的需求增加。詳言之，在用於記憶體及邏輯積體電路(IC)、液晶顯示器(LCD)、有機發光二極體(OLED)、其他射頻(Rf)及微波裝置之各種微電子封裝的製造中，亞微米裝置幾何形狀已變得普遍。舉例而言，近來已製造亞微米級之裝置，諸如射頻積體電路(RFIC)、微電機積體電路(MMIC)、轉換器、耦合器、移相器、表面聲波(SAW)過濾器

及 SAW 雙工器。

【0004】 在該等較小幾何形狀下，對介電材料存在具有低介電常數的要求，以便減少或消除因電容耦合引起的相鄰信號線之間或信號線與裝置特徵(例如像素電極等)之間的任何串音(cross-talk)。雖然許多低介電(低 K)材料可用於微電子裝置，但對於光電子裝置，該等材料亦必須在可見光譜中廣泛透明，不需要與該光電子裝置之其他元件不相容的高溫處理(大於 300 °C)，且對於大規模光電子裝置的製造係低成本及可行的。

【0005】 此外，許多該種應用要求該種材料具有良好的熱機械特性，包括低晶圓應力和高斷裂伸長率(ETB)。而且，習知之正色調(positive tone)組成物一般包含導致低 ETB 並且還增加晶圓應力之多官能重氮萘醌(DNQ)光活性化化合物(PAC)。

【0006】 因此，需要具有能夠形成顯示出改善了熱機械特性的自成像層(self-imageable layer)之材料。該材料亦應容易施用(apply)於基板上，具有低介電常數(3.9 以下)及對超過 250°C 之溫度的熱穩定性。當然，亦需要以較低的成本獲得該等材料且具有諸如正光成像(positive photoimaging)能力、水性鹼顯影能力、熱應力後之高透明度及在硬化溫度下重量損失較低之特性。已報道便宜的、提供良好光成像特性且為水性鹼顯影的丙烯酸聚合物，(參見例如日本專利申請案特開平 5-165214 號)，及日本專利申請案特開 2003-162054 號中所揭示之包含脂環烯烴樹脂之輻射敏感樹脂組成物。類似地，已報道聚醯亞胺提供良好的熱穩定性。然而，此等材料具有某些缺陷且因此使其並不如此適用於本文所包含之應用。舉例而言，丙烯酸系物不適用於需要高熱穩定性(例如溫度高於 200°C)之應用，且許多聚醯亞胺一般

不適用於需要水性鹼可顯影性之正色調或負色調調配物，且一般並不顯示出合乎需要的透明度，因此使其在某些光電應用中不合適。雖然一些聚醯亞胺及聚苯并噁唑(polybenzoxazole)具有低介電常數，但仍可能不具有足夠低的電容率(permittivity)，以有效用於具有增加了佈線密度及高信號速度之高度整合裝置及/或微型化裝置。而且，聚醯亞胺及聚苯并噁唑需要超過 300 °C 之硬化溫度，因此使其他在許多應用中不合適。一種該已知聚醯亞胺材料為日本專利第 3,262,108 號中所揭示之包含聚醯亞胺前驅物及二氮醌型化合物之正色調型感光性樹脂。

**【0007】** 近來，已報道包含具有側鏈馬來醯亞胺基(pendent maleimide group)之降莰烯型重複單元及馬來酸酐型重複單元之某些共聚物適用於在成像曝光(image-wise-exposed)於光化輻射時具有自圖像形成層(self-image forming layer)能力的某些微電子應用，參見同在申請中的 2013 年 9 月 24 日申請之美國專利申請案第 14/034,682 號。

**【0008】** 然而，仍需要具有成本效益之永久介電材料，該等永久介電材料不僅具有自可光圖案化(self photopatternable)之特性，而且不含 DNQ 型 PAC，但顯示出包括改善熱機械特性在內之良好的特性，並保持來自正色調調配物的未曝光區域之膜厚度(例如低暗視野損失(dark field loss)、硬化後之低熱回流(thermal reflow)、對改善涉及下游製程的製造步驟中之各種化學物質和製程條件之穩定性，例如在包括再分佈層(redistribution layer，RDL)之裝置中及/或溶劑洗提塔(stripper)操作等。

### **【發明內容】**

**【0009】** 因此，本發明的目的為提供一種具有用於各種電子裝置及/

或光電子裝置的製造用途之該等特性之有機聚合物材料。

### 【圖式簡單說明】

【0010】 本發明之實施形態參照以下隨附圖式及/或影像描述如下。當提供繪圖時，其應為僅出於說明性目的而提供之作為裝置簡化部分的繪圖。

圖 1 係顯示進一步討論本發明之兩種不同組成物實施形態之 FT-IR 光譜。

圖 2A 和圖 2B 係顯示本發明之一種感光性組成物實施形態之在 255mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量下之 5  $\mu$ m(圖 2A)和 10  $\mu$ m 隔離溝槽(圖 2B)的正色調微影影像(lithographic image)之橫截面掃描電子顯微圖(SEM)。

圖 3 係顯示本發明之一種感光性組成物實施形態之在 283mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量下之 10  $\mu$ m 隔離溝槽的正色調微影影像之橫截面掃描電子顯微圖(SEM)。

圖 4A 和圖 4B 係顯示本發明之一種感光性組成物實施形態之在硬化前(圖 4A)和硬化後(圖 4B)之 25  $\mu$ m 接觸孔的正色調微影影像之橫截面掃描電子顯微圖(SEM)。

### 【實施方式】

【0011】 依本發明的實施形態之各種聚合物及包含該等聚合物之組成物，該聚合物包括(但不限於)以下重複單元：至少一個重複單元，衍生自本文所述之某一類型降茛烯型單體；至少一個第二重複單元，衍生自馬來酸酐型單體，係如下文所定義；及至少一個第三重複單元，衍生自馬來醯亞胺。該等聚合物組成物能夠形成在微電子及光電子裝置的製造中用作層之自成像膜。亦即，在成像曝光於光化輻射後，該等層(或膜)可經顯影而形

成圖案化層(或膜)，其中該圖案反映出曝露層(或膜)所穿過之影像。以此方式，能夠提供作為或將變成該等微電子及/或光電子裝置的一部分的結構。

【0012】 本文中所用之術語具有以下含義：

【0013】 如本文中所用，除非另外清楚明確地限於一個指示物，否則冠詞“一(a)”、“一(an)”及“該(the)”包括複數個指示物。

【0014】 由於提及本文及所附申請專利範圍中所用之成分的數量、反應條件等的所有數目、值及/或表述經受獲得該等值時所遇到的各種測量的不確定性，因此除非另外指明，否則均應理解為在所有情況下由術語“約(about)”修飾。

【0015】 當本文中揭示一個數值範圍時，該範圍係連續的，包括該範圍的最小值及最大值以及該最小值與最大值之間的每個值。另外，當範圍係指整數時，包括該範圍的最小值與最大值之間的每個整數。此外，當提供複數個範圍描述特徵或特性時，可合併該等範圍。亦即，除非另外指明，否則本文中所揭示之所有範圍應視為包含其中所歸入的任何及所有子範圍。舉例而言，所述之“1 至 10”之範圍應視為包括最小值 1 與最大值 10 之間的任何及所有子範圍。範圍 1 至 10 的例示性子範圍包括(但不限於)1 至 6.1、3.5 至 7.8、5.5 至 10 等。

【0016】 如本文中所用，符號“”表示如適當地根據所示基團之結構與另一重複單元或與另一原子、分子、基團或一部分發生鍵結之位置。

【0017】 如本文中所用，“**烴基(hydrocarbyl)**”係指含有碳原子及氫原子之基團，非限制性實例為烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯

基。術語“鹵烴基(halohydrocarbyl)”係指至少一個氫已經鹵素置換之烴基。

術語“全鹵烴基(perhalocarbyl)”係所有氫已經鹵素置換之烴基。

【0018】 如本文中所用，表述“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”包括甲基及乙基，及直鏈或分支鏈丙基、丁基、戊基、己基、庚基及各種其他同系基團(homolog group)。特定言之，烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基及第三丁基等。相應地解釋衍生表述，諸如“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)硫烷基(thioalkyl)”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基羰基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基羰基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷氧基羰基”、“胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基胺基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基胺甲醯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)二烷基胺甲醯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“單或二(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“胺基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基羰基”“二苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”、“苯基羰基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”及“苯氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)烷基”。

【0019】 如本文中所用，表述“環烷基”包括所有已知環狀基團。“環烷基”之代表性實例包括(但不限於)環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。相應地解釋衍生表述，諸如“環烷氧基”、“環烷基烷基”、“環烷基芳基”及“環烷基羰基”。

【0020】 如本文中所用，表述“(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烯基”包括乙烯基及直鏈或分支鏈丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。類似地，表述“(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)炔基”包括乙炔基及丙炔基，及直鏈或分支鏈丁炔基、戊炔基及己炔基。

【0021】 如本文中所用，表述“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基”應具有與“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷醯基”相同的含義，其亦可在結構上表示為“R-CO-”，其中，R 為本文中所定義之(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基。另外，“(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基羰基”應具有與(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基相同的

含義。特定言之，“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯基”應意指甲醯基、乙醯基(acetyl 或 ethanoyl)、丙醯基、正丁醯基等。相應地解釋衍生表述，諸如“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯氧基”及“(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)醯氧基烷基”。

【0022】 如本文中所用，表述“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)全氟烷基”意指前述烷基中的所有氫原子經氟原子置換。說明性實例包括三氟甲基及五氟乙基，及直鏈或分支鏈七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基。相應地解釋衍生表述“(C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)全氟烷氧基”。

【0023】 如本文中所用，表述“(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基”意指經取代或未經取代之苯基或萘基。經取代之苯基或萘基之特定實例包括鄰-、對-、間-甲苯基、1,2-、1,3-、1,4-二甲苯基、1-甲基萘基、2-甲基萘基等。“經取代之苯基”或“經取代之萘基”亦包括如本文另外定義之任何可能的取代基或此項技術中已知的取代基。相應地解釋衍生表述“(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基磺醯基”。

【0024】 如本文中所用，表述“(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基”意指如本文中所定義之(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基進一步連接於如本文中所定義之(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基。代表性實例包括苄基、苯基乙基、2-苯基丙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基等。

【0025】 如本文中所用，表述“雜芳基”包括所有已知之含雜原子之芳香族基(aromatic radical)。代表性 5 員雜芳基包括呋喃基、噻吩基(thienyl 或 thiophenyl)、吡咯基、異吡咯基(isopyrrolyl)、吡唑基、咪唑基、噁唑基(oxazolyl)、噻唑基、異噻唑基等。代表性 6 員雜芳基包括吡啶基、嘧啶基(pyridazinyl)、嘧啶基、吡嗪基(pyrazinyl)、三嗪基(triazinyl)等基團。雙環雜芳基之代表性實例包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、異喹啉基、噌啉基(cinnolyl)、苯并咪唑基、吡唑基、吡啶并呋喃基、吡啶并噻吩基

等基團。

【0026】 如本文中所用，表述“雜環”包括所有已知含還原(reduced)雜原子之環狀基團。代表性 5 員雜環基包括四氫呋喃基、四氫噻吩基、吡咯啉基、2-噻唑啉基、四氫噻唑基、四氫噁唑基等。代表性 6 員雜環基包括哌啶基、哌嗪基、嗎啉基(morpholinyl)、硫代嗎啉基等。各種其他雜環基包括但不限於氮丙啶基(aziridinyl)、氮雜環庚烷基(azepanyl)、二氮雜環庚烷基(diazepanyl)、二氮雜雙環[2.2.1]庚-2-基、三氮雜環辛烷基(triazocanyl)等。

【0027】 “鹵素”或“鹵基(halo)”意指氯、氟、溴及碘。

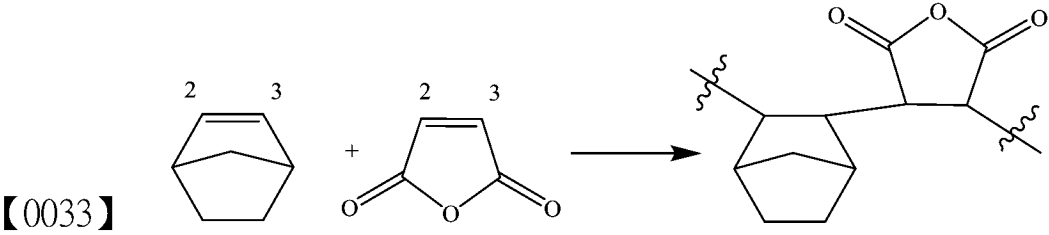
【0028】 廣義上，術語“經取代(substituted)”預期包括有機化合物之所有許用取代基。本文中所揭示之一些具體實施形態中，術語“經取代”意指被一個以上之獨立地選自包括以下之組群之取代基取代：(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烯基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷基、苯基、羥基、-CO<sub>2</sub>H、酯、醯胺、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)硫烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)全氟烷氧基、-NH<sub>2</sub>、Cl、Br、I、F、-NH(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基及-N((C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基)<sub>2</sub>。然而，熟習此項技術者已知的任何其他合適的取代基亦可用於此等實施形態。

【0029】 以下說明(其中例如 R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 被認為獨立地選自一組群取代基)意指 R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 為獨立選擇的，而且當 R<sub>5</sub> 變量在分子中出現不止一次時，彼等出現為獨立選擇的(例如，若 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 各自含有式(A)之基團，則 R<sub>5</sub> 可以為 R<sub>1</sub> 中之氫，且 R<sub>5</sub> 可以為 R<sub>2</sub> 中之甲基)。熟習此項技術者應認識到取代基之尺寸及性質能影響其他可存在之取代基的數目和性質。

【0030】 應注意本文正文、方案、實施例及表中具有不飽和原子價之任何原子假定具有適當數目之氫原子以滿足該等原子價。

【0031】 如本文中所用，術語“聚合物組成物(polymer composition)”或“三元聚合物組成物(terpolymer composition)”在本文中可互換使用，且意指包括至少一個合成聚合物或三元聚合物以及該等聚合物合成所伴隨的引發劑、溶劑或其他要素之殘餘物，其中該等殘餘物理解為不與其共價結合。視為“聚合物”或“聚合物組成物”的一部分的該等殘餘物及其他要素典型地經混合或與聚合物共混，使其在器皿之間或在溶劑或分散介質之間轉移時易於與聚合物一起保留。聚合物組成物亦可包括在聚合物合成後添加以提供或改變該組成物之特定特性的材料。該等材料包括(但不限於)溶劑、抗氧化劑、光引發劑、敏化劑及其他材料，如下文所更充分地論述。

【0032】 術語“衍生(derived)”意指聚合物重複單元由例如式(I)之多環降莰烯型單體及式(II)之馬來酸酐單體聚合(形成)，其中，所得聚合物係藉由如下述交替方式下之降莰烯型單體與馬來酸酐單體 2,3 匹配連接(enchainment)形成。



【0034】 應理解，視給定聚合物中之單體組成而定，重複單元可能並非始終交替。亦即，例如在除了含 50:50 莫耳比之、降莰烯型單體與馬來酸酐和馬來醯亞胺之組合莫耳量(combined molar amounts)的聚合物中，重複單元並非始終交替，而是具有較高莫耳含量之隨機單體嵌段(block)。

【0035】 術語“低 K(low K)”一般係指介電常數小於熱形成之二氧化矽之介電常數(3.9)，當使用有關“低 K 材料”時，應理解意指材料具有

小於 3.9 之介電常數。

【0036】 術語“光可定義(photodefinable)”係指材料或材料組成物(諸如本發明的實施形態之聚合物組成物)形成圖案化層或結構、形成於圖案化層或結構中及自行形成圖案化層或結構之特性。在替代措辭中，“光可定義層”不需要使用上面形成的另一材料層(例如光阻層)來形成上述圖案化層或結構。還應理解，具有該特性之聚合物組成物將用於圖案形成方案(scheme)，以形成圖案化膜/層或結構。應注意，該方案包括光可定義材料或層之“成像曝光(imagewise exposure)”。該成像曝光意指層之所選部分曝露於光化輻射，而避免非所選部分之該光化輻射曝露。

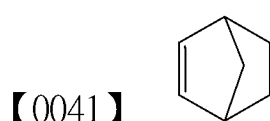
【0037】 片語“以光子形成催化劑之材料(material that photonically forms a catalyst)”係指當曝露於“光化輻射”時將崩解(break down)、分解(decompose)或以某種其他方式改變其分子組成，形成能夠引發聚合物交聯反應之化合物的材料。其中術語“光化輻射(actinic radiation)”意欲包括任何類型之能夠引起上述分子組成變化的輻射。舉例而言，任何波長的紫外或可見光輻射(不考慮該輻射之來源)或適當的 X-射線及電子束源之輻射。“以光子形成催化劑”之合適的材料之非限制性實例包括光致產酸劑(photoacid generator)及光致產鹼劑(photobase generator)，諸如在下文所詳細論述。亦應注意，“以光子形成催化劑之材料”如果加熱至適當的溫度一般亦將形成催化劑。該曝光有時在正色調影像顯影後實施為較佳，藉由全面曝光(blanket exposure)於合適的輻射而進行顯影後固定影像。

【0038】 如結合組成物使用之術語“硬化(cure 或 curing)”例如“硬化組成物(cured composition)”應意指組成物所包含之至少一部分可交聯成

分至少部分交聯。在本發明之一些實施形態中，交聯足以使聚合物膜不溶於顯影液，且在一些其他的實施形態中，使聚合物膜不溶於常用溶劑。熟習此項技術者應理解，交聯之存在及交聯度(交聯密度)可藉由各種方法來測定，諸如動態機械熱分析(DMTA)。此方法測定塗層之游離膜(free film)或聚合物之玻璃轉移溫度及交聯密度。硬化材料之此等物理特性與交聯狀物之結構有關。交聯密度值愈高，表明塗層或膜中之交聯度愈高。

【0039】 單體

【0040】 如本文中所述，依本發明之聚合物實施形態之一部分的各種第一類型單體通常為此項技術中已知者。一般，本發明之聚合物包含各種各樣的第一類型“多環(polycyclic)”重複單元。如本文中所定義，術語“多環烯烴(polycyclic olefin)”或“聚環烯烴(polycycloolefin)”含義相同且可互換使用來表示用於製備本發明之聚合物之若干第一類型單體化合物。作為該化合物或單體之代表性實例為“降莖烯型”單體，且在本文中通常稱為加成可聚合單體(或所得重複單元)，包含至少一個降莖烯部分，諸如下所示。



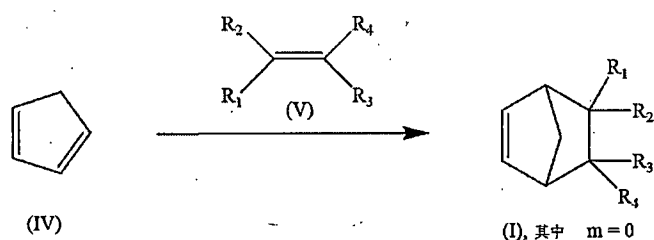
【0042】 依本發明的實施形態所包含之最簡單的降莖烯型單體或多環烯烴單體為降莖烯本身，亦稱為雙環[2.2.1]庚-2-烯。然而，術語降莖烯型單體或重複單元係在本文中用於指降莖烯本身以及任何經取代之降莖烯或其經取代及未經取代之更高碳環狀衍生物。該等單體之代表性實例包括(但不限於)雙環[2.2.2]辛-2-烯、1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫-1,4:5,8-二甲橋萘

(1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene)、1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氫-1,4-環氧基-5,8-甲橋萘等。

【0043】 如上所述，用於本發明之“降莖烯型”單體化合物可藉由熟習此項技術者已知的任何步驟合成。特定言之，用於製備本文中所用之第一類型單體的若干起始物質為已知的或本身為市售的。本文中所用之第一類型單體以及若干前驅體化合物亦可由如文獻所記錄及如本文進一步所述之用於製備類似化合物之方法來製備。參見例如美國專利申請案第 US2012/0056183 A1 號。

【0044】 一般，用於製備式(I)之第一類型單體(其中  $m=0$ )的經濟途徑依靠狄耳士-阿德爾加成反應(Diels-Alder addition reaction)，其中環戊二烯(CPD, IV)在合適的反應溫度下，典型地在昇高的溫下與合適的式(V)或(VI)之親二烯體反應形成式(I)或(III)之單體，通常由以下反應方案 I 所示：

【0045】 方案 I

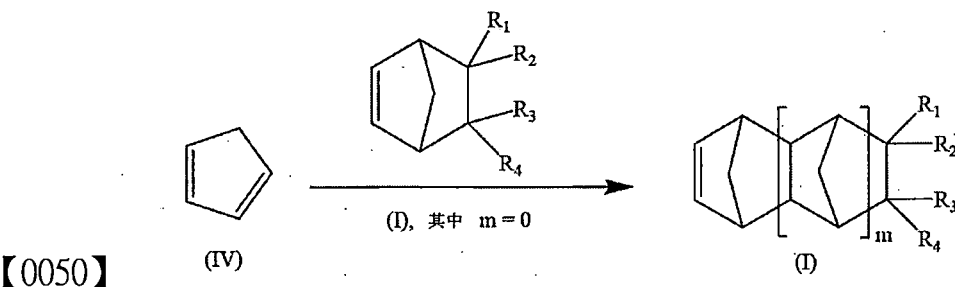


【0046】

【0047】 其中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及 R<sub>4</sub>係如本文中所定義。

【0048】 其他式(I)之單體化合物(其中  $m=1$  或  $2$ )亦可藉由在合適的式(V)之親二烯體存在下熱解二環戊二烯(DCPD, VI)來類似地製備。在該方法中，其本身所形成的式(I)之化合物發揮作為親二烯體的作用且與 CPD, IV 反應，得到式(I)之化合物(其中  $m=1$ )，該化合物可再次與 CPD, IV 之另一分子反應，形成式(I)之化合物(其中  $m=2$ )依此類推，係如方案 II 所示：

【0049】 方案 II



【0051】 其中， $m$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  係如本文中所定義。式(V)之親二

烯體通常可購得，或可按照任何已知的文獻步驟來製備。

【0052】 類似地，本文所述之式(II)之各種其他單體亦係此項技術中已知或其本身可購得。而且，式(II)之單體可藉由與熟習此項技術者已知的任何步驟來合成。

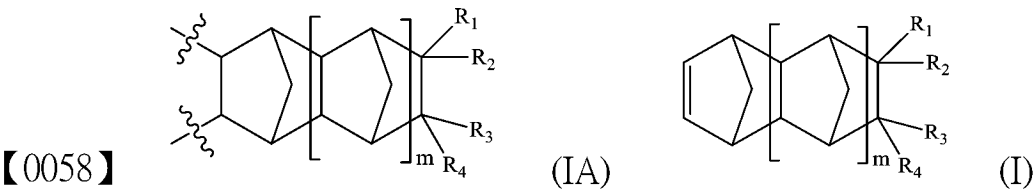
【0053】 聚合物

【0054】 本發明之實施形態包含聚合物，其具有至少一個衍生自如本文中所定義之式(I)之降莰烯型單體的重複單元，及至少一個衍生自如本文中所定義之式(II)之馬來酸酐型單體的重複單元。應理解，除了式(I)及(II)之單體以外，還可使用各種其他類型單體以形成用於本發明之聚合物。該等聚合物可藉由此項技術已知任何方法製備。一般，該等聚合物藉由游離基聚合方法製備。參見例如美國專利案第 8,715,900 號，揭示了具有醇的開環馬來酸酐聚合物(ROMA)及與如本文所述之各種降莰烯單體共聚合，相關部分係藉由引用併入本文。各種其他方法例如使用過渡金屬催化劑(例如鎳或鈮)之乙烯加成聚合亦可用於製備某些聚合物，該聚合物用於製備本發明之可光成像組成物。

【0055】 可光成像組成物

【0056】 因此，依本發明之實踐提供一種組成物，其包含：

【0057】 聚合物，包含式(IA)所表示之一個以上不同的第一重複單元，每個前述第一重複單元衍生自式(I)之單體，



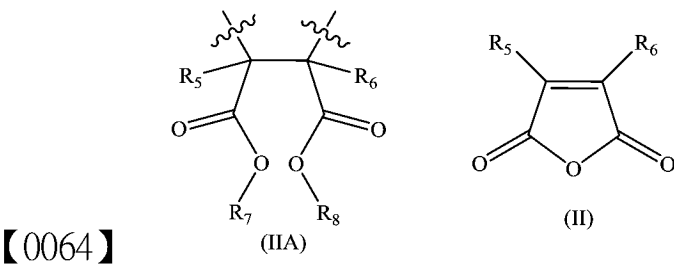
【0059】 其中，

【0060】  表示與另一重複單元產生鍵結之位置，

【0061】 m 為 0、1 或 2 的整數，

【0062】 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 獨立地表示氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基(其中 a、b、c 為 1~4 的整數)、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)酯氧基及鹵素，

【0063】 以及式(IIA)所表示之第二重複單元，前述第二重複單元係衍生自式(II)之單體；



【0065】 其中，

【0066】  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及  $R_8$  各自彼此獨立地為氫或直鏈或分支鏈( $C_1$ - $C_9$ )烷基、氟化或全氟化( $C_1$ - $C_9$ )烷基、( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基及( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷氧基( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基；

【0067】 光致產酸劑；

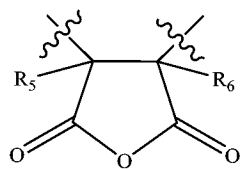
【0068】 鹼；及

【0069】 載體溶劑。

【0070】 如上所述，本發明之聚合物通常包含至少一個各式(I)及(II)之單體。然而，本發明之聚合物可包含多於一個可使用彼此不同的式(I)之單體。類似地，亦可使用多於一個不同的式(II)之單體。因此，用於形成本發明之感光性或可光成像組成物的聚合物可以是：包含至少一個式(I)之單體及式(II)之單體的共聚物；包含至少一個各式(I)及(II)之單體，及選自式(I)或(II)的任一者之另外一個不同單體的三元聚合物；包含至少一個各式(I)及(II)之單體，及選自式(I)及/或(II)之另外兩個不同單體的四元聚合物；依此類推。所有該等各種組合係本發明之一部分。因此，本發明之一種實施形態中，本發明組成物包含具有各式(I)及(II)之一個單體的共聚物。本發明之另一實施形態中，本發明組成物包含如下三元聚合物，該三元聚合物具有衍生自式(I)之兩個不同單體的兩個不同重複單元，及衍生自式(II)之單體的一個重複單元。本發明之又一實施形態中，本發明組成物包含如下四元聚合物，該四元聚合物具有衍生自式(I)之三個不同單體的三個不同重複單元，及衍生自式(II)之單體的一個重複單元；或包含如下四元聚合物，該四元聚合物具有衍生自式(I)之兩個不同單體的兩個不同重複單元，及衍生自式(II)

之兩個不同單體的兩個不同重複單元。

【0071】 在另一實施形態中，本發明組成物包含如下聚合物，該聚合物還包含衍生自式(II)之單體的式(IIB)之第二不同重複單元。



【0072】 (IIB)

【0073】 其中，R<sub>5</sub>及 R<sub>6</sub>係如上文所定義。

【0074】 在另一實施形態中，本發明組成物包含如下聚合物，該聚合物包含式(IA)之一個以上不同的重複單元，其具有：

【0075】 m 為 0；

【0076】 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及 R<sub>4</sub>係獨立地選自包括氫、甲基、乙基、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基及 -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基之組群，其中，a 為 1 或 2，b 為 2 至 4，c 為 2 或 3。

【0077】 在另一實施形態中，本發明組成物包含如下聚合物，該聚合物具有：彼此獨立地選自氫及甲基之 R<sub>5</sub>及 R<sub>6</sub>；以及彼此獨立地選自氫、甲基、乙基、正丙基及正丁基之各 R<sub>7</sub>及 R<sub>8</sub>。

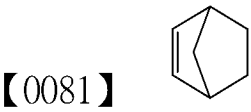
【0078】 依本發明的實施形態之有用單體大略描述在本文中且由本文所提供之單體及取代基結構進一步描述。還應注意，本發明之聚合物通常包含等莫耳量衍生自式(I)之一個以上單體的重複單元及衍生自式(II)之一個以上單體的重複單元。亦即，式(I)之一個以上不同類型單體的總莫耳量與式(II)之一個以上不同類型單體的總莫耳量通常是相同的。就此而言，若存在式(IA)，(IIA)或(IIB)之兩種不同類型重複單元，則在聚合物之骨幹

(back bone)中可能多與式(I)之降茛烯型重複單元交替，或與式(IIA)或(IIB)之一個馬來酸酐重複單元交替。然而，該等式(IA)，(IIA)或(IIB)之重複單元亦可能隨機排序或可能形成嵌段。所有該等形式聚合物係本發明之一部分。在一些實施形態中，降茛烯型重複單元係多與馬來酸酐型重複單元交替。在另一實施形態中，如本文中進一步所述，該等聚合物組成物可包含如下聚合物，該聚合物包含兩個以上不同類型降茛烯型重複單元，及至少一個馬來酸酐型重複單元；或包含如下聚合物，該聚合物包含至少一個降茛烯型重複單元，及兩個以上不同類型馬來酸酐重複單元。

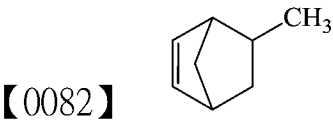
【0079】 一般而言，關於  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  所定義之各種可能取代基，應注意該等取代基可廣泛定義為“烴基”。如上文所定義，該“烴基”之定義包括任何  $C_1$  至  $C_{30}$  烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、環烷基或雜烷基。代表性烷基包括(但不限於)甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。代表性環烷基包括(但不限於)金剛烷基、環戊基、環己基及環辛基。代表性芳基包括(但不限於)苯基、萘基、蒎基。代表性芳烷基包括(但不限於)苄基及苯乙基。此外，應注意上述烴基可經取代，亦即至少一個氫原子可經例如( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基、鹵烷基、全鹵烷基、芳基及/或環烷基置換。代表性經取代之環烷基尤其包括 4-第三丁基環己基和 2-甲基-2-金剛烷基。非限制性的代表性經取代之芳基為 4-第三丁基苯基。

【0080】 可使用式(I)之各種類型降茛烯型單體來形成本發明之聚合物，包含由其衍生的第一重複單元。更特定言之，可使用式(I)之任何已知降茛烯型單體。舉例而言，美國專利公開第 US2012/0056183 A1 號中揭示了

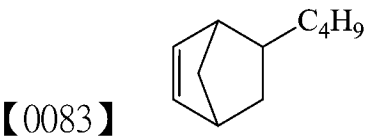
各種該等單體。形成該等第一重複單元之例示性單體包括(但不限於)選自包  
括以下之組群之彼等單體：



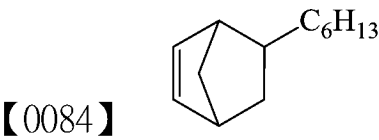
降莖烯(NB)；



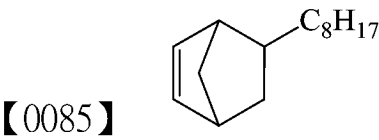
5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯(MeNB)；



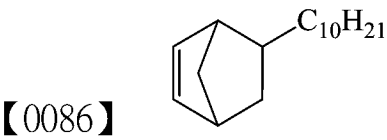
5-丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯(BuNB)；



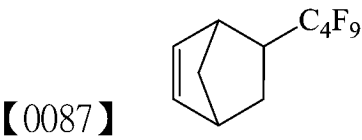
5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯(HexNB)；



5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；

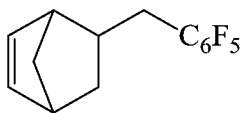


5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)；



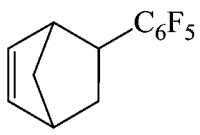
5-全氟丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯(NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)；

【0088】



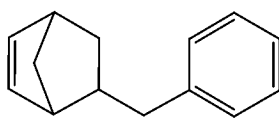
5-五氟苄基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PFBNB)；

【0089】



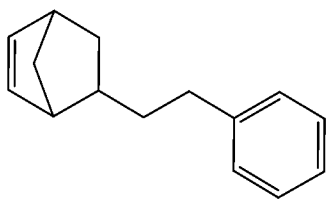
5-五氟苯基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PFPNB)；

【0090】



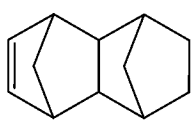
5-苄基雙環[2.2.1]庚-2-烯(BzNB)；

【0091】



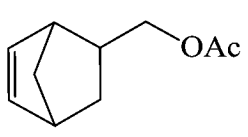
5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)；

【0092】



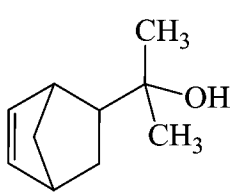
1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫-1,4:5,8-二甲橋萘(TD)；

【0093】



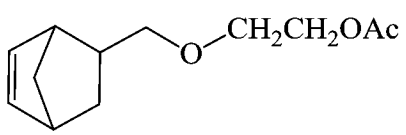
雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基乙酸酯(MeOAcNB)；

【0094】

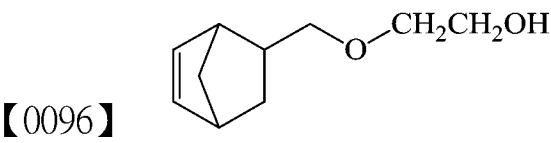


2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丙-2-醇(NBXOH)；

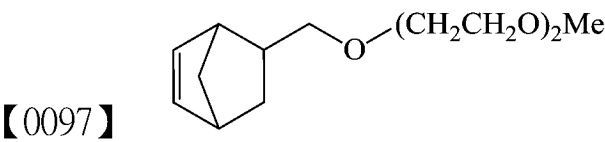
【0095】



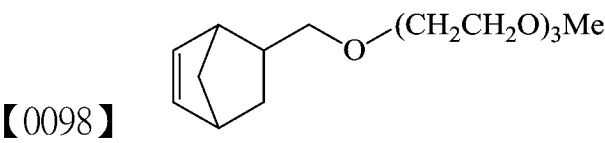
2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙基乙酸酯(NBCH<sub>2</sub>GlyOAc)；



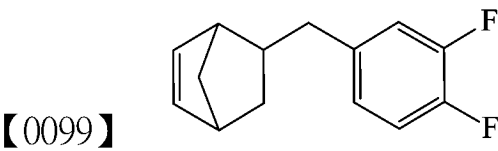
2-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)乙醇(NBCH<sub>2</sub>GlyOH)；



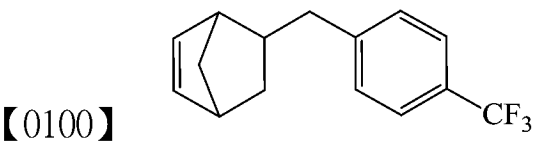
5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(NBTON)；



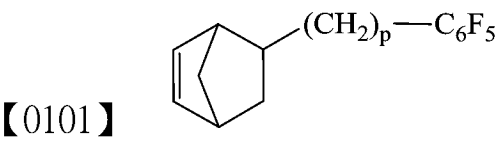
1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷(NBTODD)；



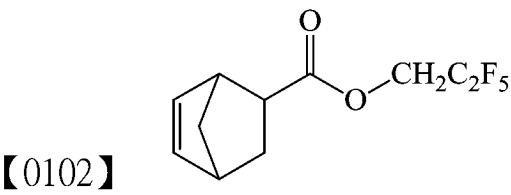
5-(3,4-二氟苄基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)；



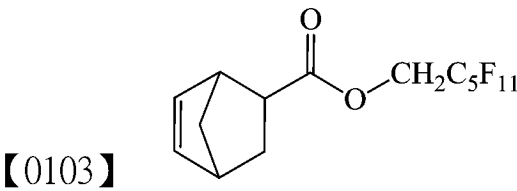
5-(4-(三氟甲基)苄基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(NBCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)；



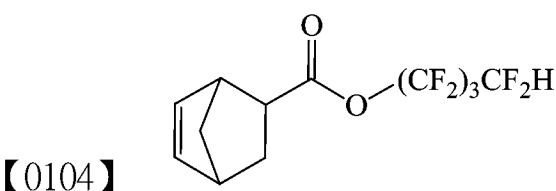
5-((全氟苄基)烷基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(NB 烷基 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(p 為 1(甲基)，2(乙基)，  
3(丙基)，4(丁基)，5(戊基)或 6(己基))；



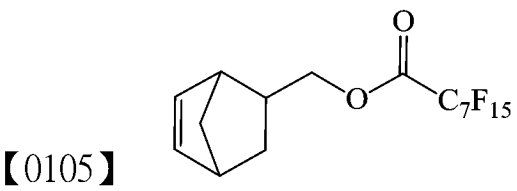
2,2,3,3,3-五氟丙基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯(PFPrCNB)；



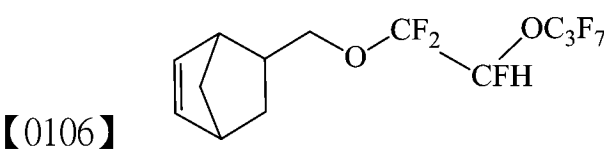
全氟戊基甲基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯(PFPMecNB)；



1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸酯(FOCHNB)；



雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基全氟辛酸酯(C<sub>8</sub>PFACNB)；及



5-((1,1,2-三氟-2-(全氟丙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯(PPVENB)。

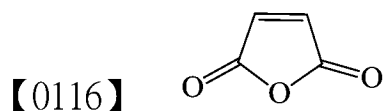
【0107】 因此，在一實施形態中，本發明組成物包含具有一個以上第一重複單元的聚合物，該第一重複單元各自衍生自選自包括以下之組群之相應單體：

- 【0108】 5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 【0109】 5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 【0110】 5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 【0111】 5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；
- 【0112】 1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷；

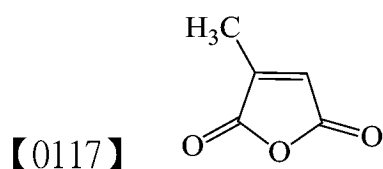
【0113】 5-苺基雙環[2.2.1]庚-2-烯；及

【0114】 5-苺乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯。

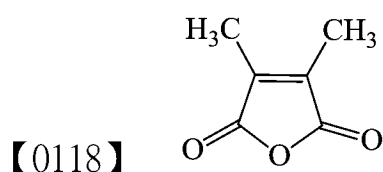
【0115】 下面轉到第二重複單元以形成本發明之聚合物，可預期包括馬來酸酐本身任何馬來酸酐衍生物可用作單體。該等類型例示性單體包括(但不限於)彼等選自包括以下之組群：



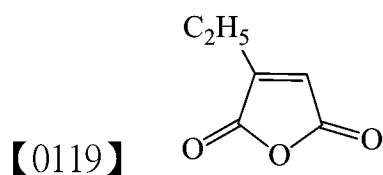
馬來酸酐；



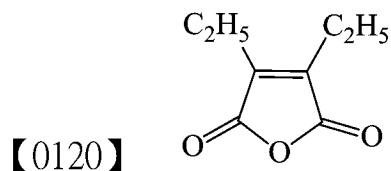
2-甲基-馬來酸酐(3-甲基呋喃-2,5-二酮)；



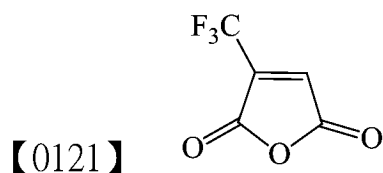
2,3-二甲基-馬來酸酐(3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮)；



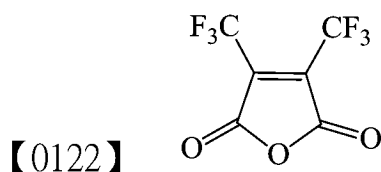
2-乙基-馬來酸酐(3-乙基呋喃-2,5-二酮)；



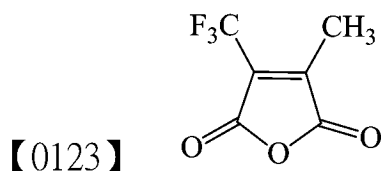
2,3-二乙基-馬來酸酐(3,4-二乙基呋喃-2,5-二酮)；



2-三氟甲基-馬來酸酐(3-三氟甲基呋喃-2,5-二酮)；



2,3-雙(三氟甲基)-馬來酸酐(3,4-雙(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)；及



2-甲基-3-三氟甲基-馬來酸酐(3-甲基-4-(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)。

【0124】 在另一實施形態中，本發明組成物包含具有一個以上第二重複單元的聚合物，該第二重複單元各自衍生自選自包括以下之組群之相應單體：

【0125】 馬來酸酐；

【0126】 2-甲基-馬來酸酐(3-甲基呋喃-2,5-二酮)；

【0127】 2,3-二甲基-馬來酸酐(3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮)；

【0128】 2-乙基-馬來酸酐(3-乙基呋喃-2,5-二酮)；

【0129】 2,3-二乙基-馬來酸酐(3,4-二乙基呋喃-2,5-二酮)；

【0130】 2-三氟甲基-馬來酸酐(3-三氟甲基呋喃-2,5-二酮)；

【0131】 2,3-雙(三氟甲基)-馬來酸酐(3,4-雙(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)；及

【0132】 2-甲基-3-三氟甲基-馬來酸酐(3-甲基-4-(三氟甲基)呋喃-2,5-二酮)。

【0133】 有利的是，如上所述，現已發現本發明中使用的聚合物的特徵為，一種以上第一類型式(IA)之重複單元與一種以上式(IIA)或(IIB)之馬來

酸酐重複單元的交替順序(alternating sequence)，特別是如果聚合物係藉由本文中描述的游離基聚合而製備。因此，本發明之聚合物通常包含約 40 莫耳百分率～約 60 莫耳百分率的式(IA)之重複單元。剩餘重複單元係衍生自式(IIA)及(IIB)之重複單元之組合。

【0134】 又，如上所述，本發明之聚合物中可存在一種以上不同類型式(IA)之重複單元。因此，在一種實施形態中，本發明之聚合物僅包含一種類型式(IA)之重複單元。在另一實施形態中，本發明之聚合物包含兩種不同類型式(IA)之重複單元。在又一實施形態中，本發明之聚合物包含超過兩種不同類型式(IA)之重複單元。類似地，各種不同類型式(IIA)及(IIB)之重複單元可用於形成本發明之聚合物。

【0135】 如上所述，如上獲得之聚合物接著經受合適的反應條件以使式(IIB)之馬來酸酐重複單元開環，亦即本發明組成物中使用的 ROMA 聚合物。可能引起該開環的任何已知方法可用於本發明之此方法。該等開環反應之非限制性實例包括任選地在合適的鹼或酸存在下使聚合物與合適的醇反應。醇之非限制性實例包括甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、戊醇、己醇、辛醇、氟烷醇、甲氧基乙醇、甲氧基乙氧基甲醇、甲氧基乙氧基乙醇等。鹼之非限制性實例包括氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化銻、氨、氫氧化銨、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇等。亦可使用各種其他已知的有機鹼。其代表性實例包括氫氧化四甲銨(TMAH)、氫氧化四乙銨(TEAH)、吡啶、咪唑等。酸之非限制性實例包括乙酸、三氟乙酸、硫酸、鹽酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸、苯磺酸及該等之混合物。如上所述，在一些實施形態中，開環亦可在沒有任何酸

或鹼的情況下進行。

【0136】 上述開環反應可使用此項技術中已知的任何方法進行。典型地，該等反應在鹼及醇存在下，在合適的溶劑或溶劑混合物中進行。上文已描述鹼及醇之實例。溶劑之非限制性實例包括四氫呋喃(THF)、乙腈、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞砜(DMSO)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯、甲基乙基酮(MEK)、甲苯、己烷、水及該等之混合物。反應可在合適的溫度下進行，包括環境溫度(ambient)、低於環境溫度(sub-ambient)及高於環境溫度(super-ambient)的條件。典型地，所用反應溫度在約 40 至 90°C 之範圍內，在某些實施形態中，該溫度可在 50 至 80°C 之範圍內，在一些其他實施形態中，該溫度可在 60 至 70°C 之範圍內。

【0137】 依本發明所形成之 ROMA 聚合物視與該等上述試劑的接觸而定，將致使馬來酸酐重複單元完全或部分開環而形成式(IIA)之重複單元。因此，該等 ROMA 聚合物可具有隨機排序之式(IA)、(IIA)及(IIB)之重複單元，其中視用醇酯化的程度而定，該等式(IIA)之重複單元可包括二酸(亦即  $R_7$  及  $R_8$  皆為氫)、單酯(亦即  $R_7$  及  $R_8$  中之一者為氫)或二酯(亦即  $R_7$  及  $R_8$  皆為烷基等)之組合。因此，依本發明之實施形態之此方面，式(IIA)之馬來酸酐重複單元的開環部分大約為約 1 莫耳百分率至約 100 莫耳百分率；在一些其他實施形態中，其高於 40 莫耳百分率；在一些其他實施形態中，其高於 60 莫耳百分率；且在一些其他實施形態中，其高於 80 莫耳百分率。在一些其他實施形態中，大於 90 莫耳百分率之馬來酸酐單元是開環的，其中  $R_7$  及  $R_8$  中之一者為氫。亦即，此等實施形態中的聚合物包含式(IIA)之馬來酸酐重複單元，其中  $R_7$  及  $R_8$  中之一者為氫。因此，開環馬來酸酐重複單元可

部分水解成單羧酸(亦即  $R_7$  及  $R_8$  中之一者為氫)或完全水解成二羧酸(亦即  $R_7$  及  $R_8$  皆為氫)。存在之游離酸的量可藉由用醇控制酯化程度來調整。因此，在一實施形態中，於式(IIA)之馬來酸酐重複單元中存在之二酸的量為約 0 莫耳百分率至約 100 莫耳百分率；在一些其他實施形態中，其為約 20 莫耳百分率至約 80 莫耳百分率；在一些其他實施形態中，其為約 40 莫耳百分率至約 60 莫耳百分率；在一些其他實施形態中，其為約 45 莫耳百分率至約 55 莫耳百分率。亦即，當 50 莫耳百分率的式(IIA)之重複單元為二酸時，剩餘部分的重複單元被酯化，因此部分重複單元可被單酯化或二酯化，以得到累積總數 50%之重複單元待酯化。

【0138】 因此，用於本發明組成物中的聚合物因此通常藉由包含式(IA)及式(IIB)之重複單元的聚合物(COMA)之水解形成，在水解後產生通常包含式(IA)及(IIA)之重複單元的開環聚合物亦即 ROMA 聚合物。如本發明中使用的 COMA 及 ROMA 聚合物通常顯示出至少約 2,000 之重量平均分子量( $M_w$ )。在另一實施形態中，本發明之聚合物具有至少約 6,000 之  $M_w$ 。在又一實施形態中，本發明之聚合物具有至少約 10,000 之  $M_w$ 。在一些實施形態中，本發明之聚合物具有至少約 25,000 之  $M_w$ 。在一些實施形態中，本發明之聚合物具有大於 25,000 之  $M_w$ 。聚合物之重量平均分子量( $M_w$ )可藉由任何已知技術決定，例如，藉由配備有合適的偵檢器及校正標準(例如用窄分佈(narrow-distribution)聚苯乙烯標準校正之示差折射率偵檢器)之凝膠滲透層析術(GPC)決定。

【0139】 因此，在本文提供定義範圍內之任何共聚物、三元聚合物、四元聚合物可用於形成本發明組成物。沒有任何限制的例示性聚合物可枚

舉如下：

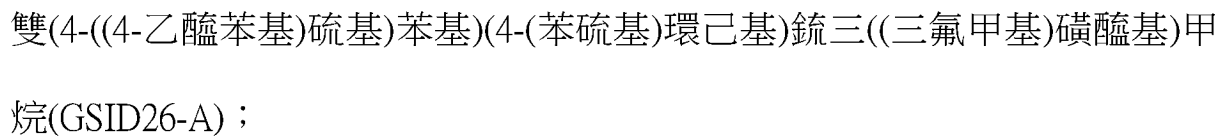
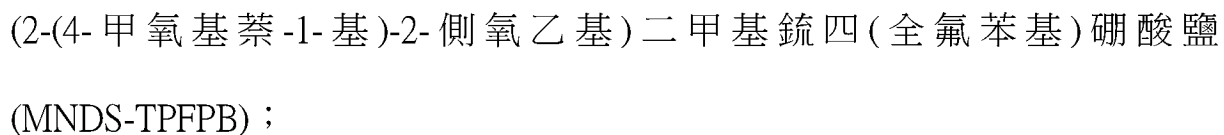
【0140】 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用甲醇開環；

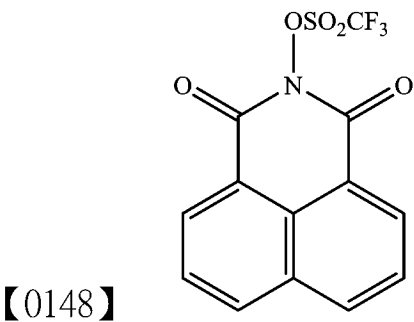
【0141】 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用乙醇開環；及

【0142】 5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用正丁醇開環。

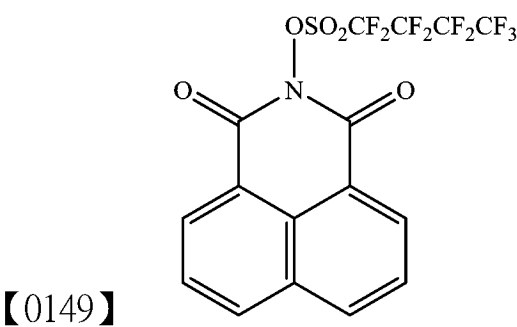
【0143】 如上所述，本發明之聚合物組成物還含光致產酸劑(PAG)。將產生如本文中進一步討論之所需結果的熟習此項技術者已知的任何 PAG 可用於本發明組成物。一般而言，可用於本發明的 PAG 係親核鹵化物(例如二苯基碘鎗鹽(diphenyliodonium salt)、二苯基氟鎗鹽(diphenylfluoronium salt))和複合金屬鹵化物陰離子(例如三苯基鎗鹽(triphenylsulfonium salt))。沒有任何限制之例示性 PAG 包括：(對異丙基苯基)(對甲基苯基)-鎗四(五氟苯基)硼酸鹽(DPI-TPFPB)，能以商品名 RHODORSIL™ Photoinitiator 2074 從 Rhodia,Inc.購得；(2-(4-甲氧基苯基)-2-側氧乙基)二甲基鎗四(全氟苯基)硼酸鹽(MNDS-TPFPB)，能以商品名 TAG 382 從 Toyo Inc.購得；三(4-第三丁基)苯基鎗四(五氟苯基)硼酸鹽(TTBPS-TPFPB)；三(4-第三丁基)苯基鎗六氟磷酸鹽(TTBPS-HFP)；三苯基鎗三氟甲磺酸鹽(TPS-Tf)；三嗪(TAZ-101)；三苯基鎗六氟鎢酸鹽(TPS-103)；三苯基鎗雙(全氟甲磺醯基)醯亞胺(TPS-N1)；二(對第三丁基)苯基鎗雙(全氟甲磺醯基)醯亞胺(DTBPI-N1)；三(三氟甲磺醯基)甲烷化鉀，可從 Synquest Laboratories 購得；二-(對第三丁基苯基)鎗三(三氟甲磺醯基)甲烷(DTBPI-C1)；二苯基鎗六氟磷酸鹽、二苯基鎗六氟

【0144】 在本發明之一實施形態中，所用的 PAG 係如下：





1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基三氟甲磺酸鹽(NIT)；及

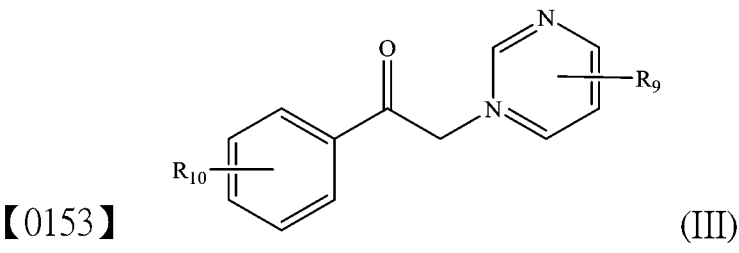


1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸鹽 (NIN)。

【0150】 進一步如上所述，本發明組成物還包含鹼。一般，本文中可使用能產生形成可光圖案化組成物所需結果的任何鹼。儘管可使用許多不同種類之鹼，但發現有利的是，在環境條件下為固體的表現出高於 100℃ 熔點的鹼係更為合適。亦即，在各種其他已知鹼中，具有較低蒸氣壓力的固體鹼和低聚胺係合適。可提供良好質量的膜且保持熱機械特性的其他鹼亦係合適。

【0151】 該等鹼之說明性實例沒有任何限制，可枚舉如下：

【0152】 式(III)之化合物；



【0154】 其中，

【0155】  $R_9$  及  $R_{10}$  係相同或不同，且各自彼此獨立地選自包括氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、鹵素、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基之組群；

【0156】 式(IV)之化合物，

【0157】  $H_2N-R_{12}-(O(CH_2)_d)_e-OR_{11}$  (IV)

【0158】 其中，

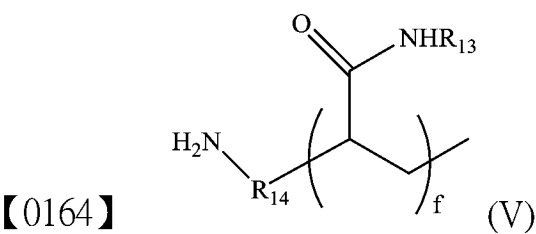
【0159】 d 係 1~4 的整數，

【0160】 e 係 5~50 的整數，

【0161】  $R_{11}$  係選自包括甲基、乙基、直鏈或分支鏈(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)烷基之組群，

【0162】  $R_{12}$  係經取代或未經取代之(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)伸烷基；及

【0163】 式(V)之化合物，



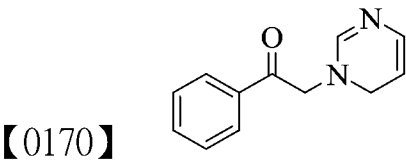
【0165】 其中，

【0166】 f 係 25~100 的整數，

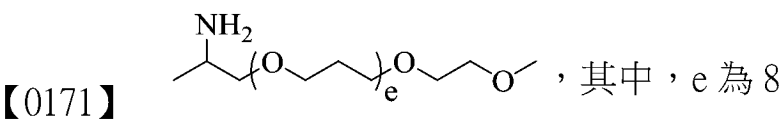
【0167】  $R_{13}$  係選自包括甲基、乙基及直鏈或分支鏈(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)烷基，

【0168】  $R_{14}$  係經取代或未經取代之(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)伸烷基。

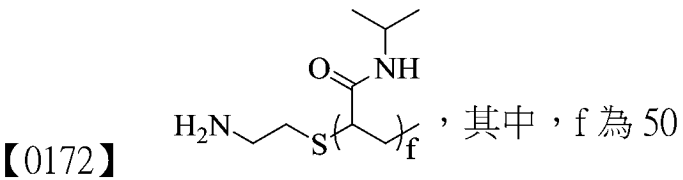
【0169】 該鹼之具體例可選自包括以下之組群：



1-苯基-2-(嘧啶-1(6H)-基)乙酮(N-BI)；



O-(2-胺基丙基)-O'-(2-甲氧基乙基)聚丙二醇(APMEPPG)；及



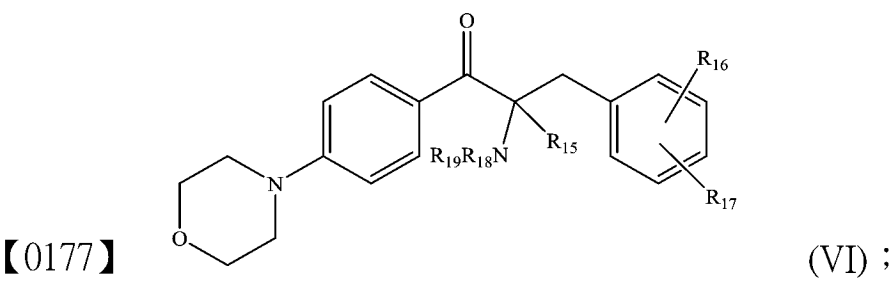
胺封端的聚(N-異丙基丙烯醯胺)(PONIA-NH<sub>2</sub>)。

【0173】 有利的是，光致產鹼劑(PBG)係可用於本發明組成物中的另一類鹼。亦即，PBG 在曝露於合適的輻射時產生鹼，其中所產生的鹼帶來如本文進一步描述的所需結果。

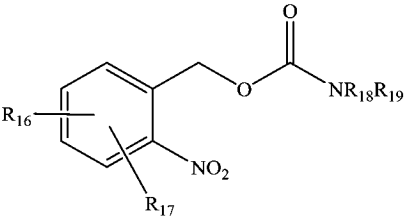
【0174】 因此，PBG 之該等實例包括(但不限於)在曝露於合適的輻射時分解並釋放胺的各種胺甲酸酯、各種胺衍生物及合適的胺鹽等。可使用之其他 PBG，包括胺或其等效物之羧酸或其功能性等效衍生物，當曝露於合適的輻射時，其分解釋放游離鹼。所有該等化合物作為單一成分或其任何組合的混合物，可用於本發明之組成物。

【0175】 更特定言之，以下 PBG 可沒有任何限制地適合使用於本發明之組成物：

【0176】 式(VI)之化合物：

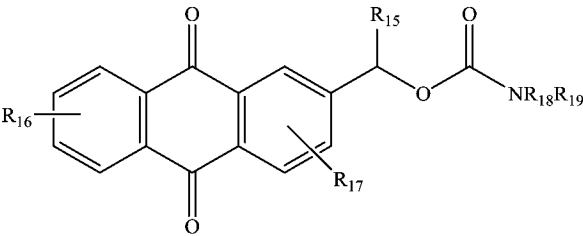


【0178】 式(VII)之化合物：



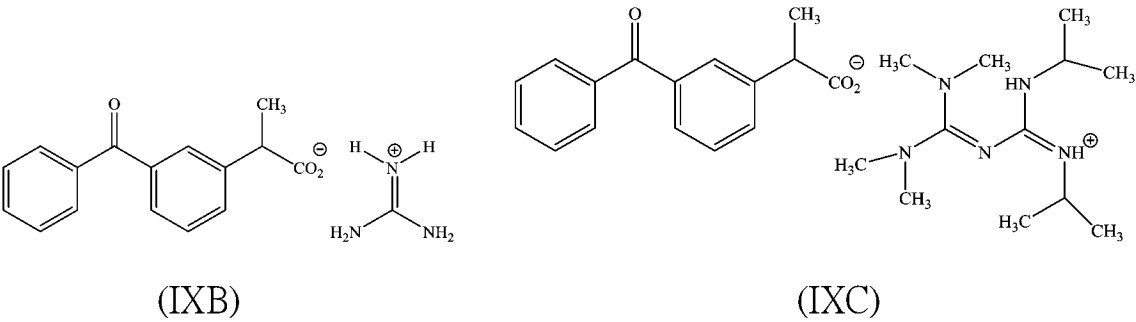
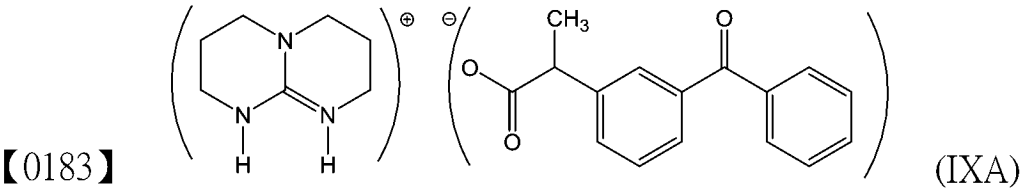
【0179】 (VII) ；

【0180】 式(VIII)之化合物：



【0181】 (VIII)

【0182】 式(IXA)、式(IXB)及式(IXC)的化合物：



【0184】 其中，

【0185】 R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>及 R<sub>17</sub>係相同或不同，並且各自彼此獨立地選自包括氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、鹵素、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基之組群；及

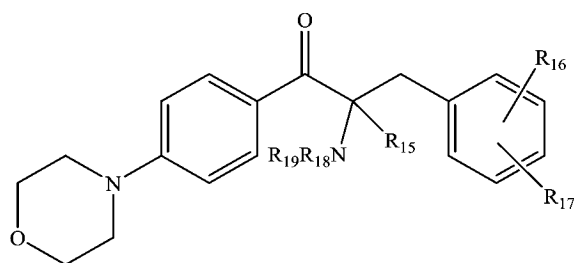
【0186】 R<sub>18</sub>及 R<sub>19</sub>各自彼此獨立地選自包括氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基之組群；或

【0187】 R<sub>18</sub>及 R<sub>19</sub>與其所連接之氮原子一起形成 5 至 7 圓單環或 6 至

12 圓雙環，前述環任意包含一個以上選自 O 和 N 之另外的雜原子，且前述環被直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、鹵素、羥基、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷氧基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基任意取代。其中前述光致產鹼劑係選自包括以下之組群：

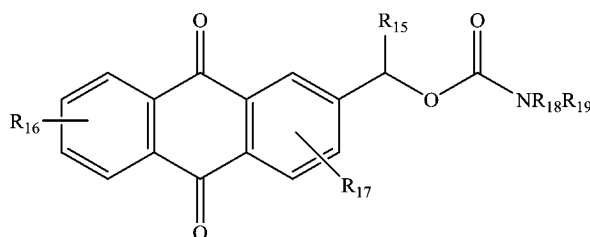
【0188】 在一實施形態中，用於本發明組成物中的 PBG 係選自包括以下之組群：

【0189】 式(VI)之化合物：



【0190】 (VI)；及

【0191】 式(VIII)之化合物：



【0192】 (VIII)；

【0193】 其中，

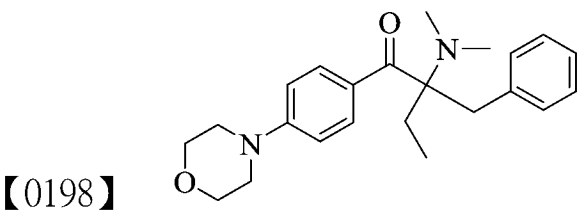
【0194】 R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 及 R<sub>17</sub> 係相同或不同，且各自彼此獨立地選自包括氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基及苯基之組群；及

【0195】 R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 各自彼此獨立地選自包括氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基及正丁基之組群；或

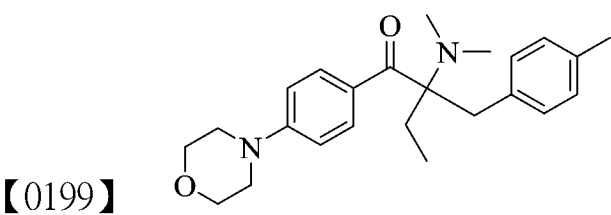
【0196】 R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 與其所連接之氮原子一起形成吡啶環或嘧啶環。

【0197】 可用於本發明組成物中的沒有限制的例示性 PBG 係選

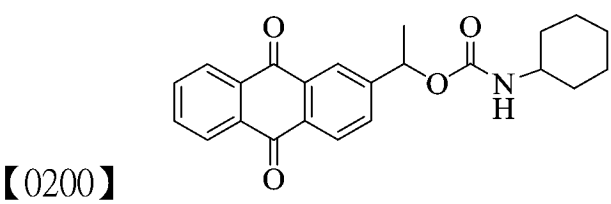
自包括以下之組群：



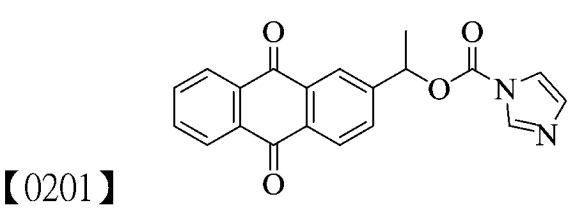
2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁-1-酮，能以 IRGACURE<sup>®</sup> 369 從 BASF 購得；



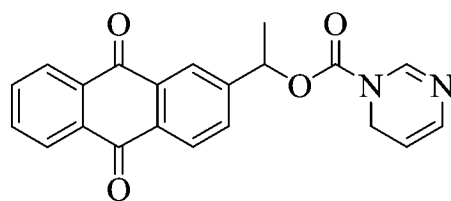
2-(二甲基胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁-1-酮，能以 IRGACURE<sup>®</sup> 379 從 BASF 購得；



1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蒽-2-基)乙基環己基胺甲酸酯，可從日本 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.,購得；



1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蒽-2-基)乙基 1H-咪唑-1-羧酸酯，亦稱為 1-(蒽醌-2-基)乙基咪唑羧酸酯，能以 WPBG-140 從日本 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.,購得；及



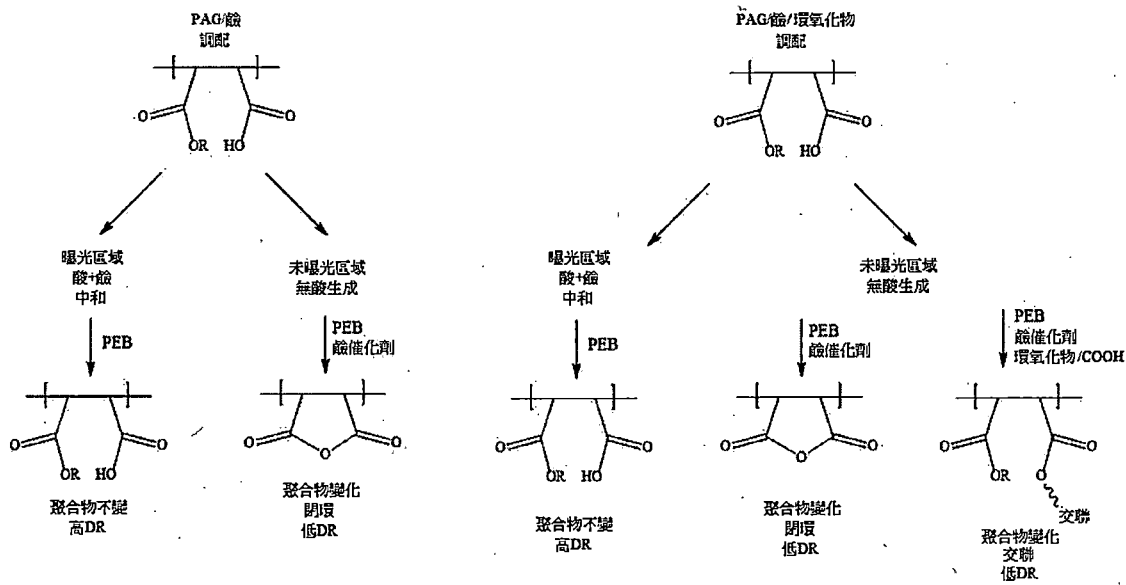
【0202】

1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蔥-2-基)乙基嘧啶-1(6H)-羧酸酯。

【0203】 令人驚訝地，現已發現，藉由使用如本文中描述的一種以上 PAG 與如本文中描述的一種以上鹼之合適的組合，現在可形成以下組成物，該組成物在成像曝光於合適的光化輻射時形成高解析度影像。這可能是由於以下事實：曝露區域形成來自 PAG 的酸，係藉由存在於組成物中(及/或在曝露後由 PBG 形成)的鹼被中和，因此即使在曝光後烘烤(PEB)之後，亦增加曝光區域的溶解率(DR)。另一方面，在未曝光區域中，存在於組成物中的鹼似乎促進馬來酸酐重複單元之閉環(及/或促進來自聚合物的羧酸部分與摻入到如本文描述之組成物中的環氧交聯劑之間的反應)，因此將 ROMA 聚合物轉化為 COMA 聚合物(及/或當存在環氧交聯劑時係交聯酯)，從而降低未曝光區域之溶解率(DR)，因此在曝光和未曝光區域之間提供已提高的溶解對比度，產生高解析度影像。在方案 I 中進一步對此進行描述。

【0204】 因此，本發明組成物係能夠在微電子及光電子裝置的製造中形成用作自成像層的膜。亦即，在成像曝光於光化輻射時，該等層(或膜)能夠進行顯影而形成圖案化膜，其中該圖案係反映經由膜的曝光的影像。

【0205】 方案 I



【0206】 以此方式，可提供作為或將成為該等微電子及/或光電子裝置之一部分的結構。舉例而言，該等膜可用作液晶顯示器或微電子裝置中之低 K 介電層。注意到該等實例僅為該自成像膜的許多用途中的幾個，且該等實例並不用於限制該等膜或用於形成該等膜的聚合物及聚合物組成物的範圍。

【0207】 有利的是，現已發現本發明之聚合物組成物提供幾種當與文獻中報道的用於類似應用的幾種聚合物相比時尤其所需的特性。舉例而言，觀察到幾種苯乙烯-馬來酸酐共聚物顯示非常高的暗視野損失(DFL)，使得它們對於正色調(PT)應用不太理想。如本文中所用，術語 DFL 或未曝光區域膜厚度損失係成像曝光於合適的光化輻射及顯影於合適的顯影液後膜厚度損失之量度。亦即，將本發明之聚合物組成物澆鑄(cast)成膜，測定在膜之未曝光區域中顯影前後之膜厚度，且記錄為未曝露於輻射的膜區域中膜厚度損失百分率。一般，DFL 百分率越高，聚合物組成物性能越差，這意味著膜之未曝光區域更易於顯影從而溶解於顯影液中。此外，所測定的

DFL 還取決於所用的顯影時間。一般，顯影時間越長，DFL 越高。

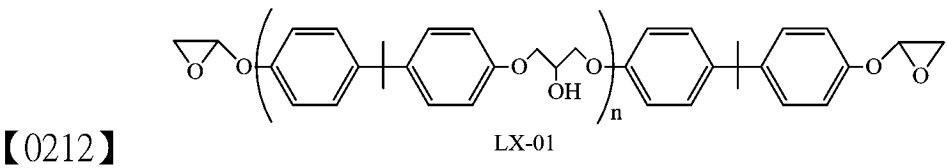
【0208】 令人驚訝地，本發明組成物顯示非常低的 DFL，因為膜之未曝光區域即使在更長的顯影時間下亦不會損失。因此，在本發明之一些實施形態中，組成物之 DFL 可小於約 20%；在一些其他實施形態中，DFL 可小於 25%；在一些其他實施形態中，DFL 可在約 0%～約 30%之範圍。同時，本發明組成物的顯影時間通常可在約 10 秒～約 80 秒之範圍；在一些其他實施形態中，顯影時間可在約 20 秒～約 60 秒之範圍；且在一些其他實施形態中，顯影時間可在約 30 秒～約 40 秒之範圍。

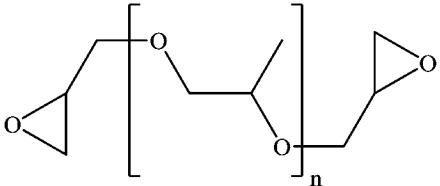
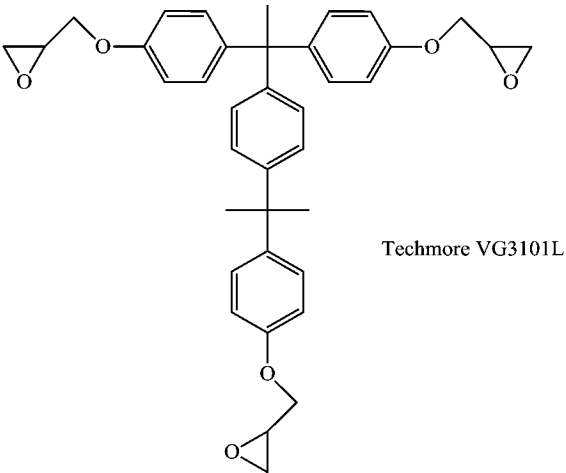
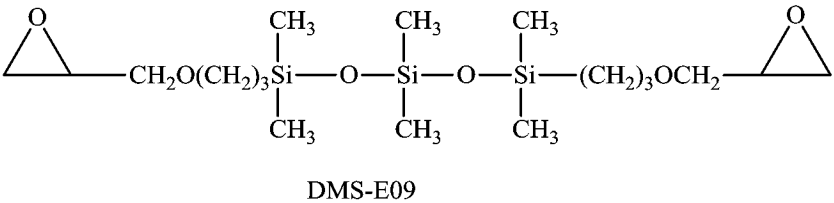
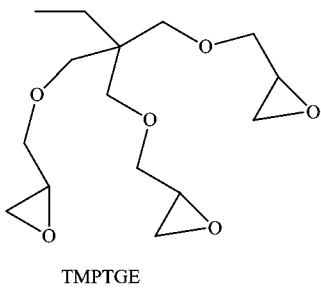
【0209】 此外，有利的是已發現本發明組成物在顯影溶劑中顯示出優異的溶解率，例如，包括氫氧化四甲銨(TMAH)的水性鹼顯影液。這可以進一步根據聚合物中式(IIA)之馬來酸重複單元中存在的游離羧酸基之莫耳含量來調整。一般，現已發現藉由審慎選擇開環馬來酸酐重複單元之莫耳比，現可將本發明組成物之溶解率控制在所需範圍。而且，本發明組成物在各種其他所需特性中非常需要保持微影解析度(lithographic resolution)、感光速度(photospeed)及高度耐化學性。

【0210】 此外，可向本發明組成物中添加各種其他添加劑/成分，係用於形成可光成像層，使得可視需要調整其機械及其他特性。而且，亦可使用其他添加劑來改變加工性，其包括增加聚合物對熱及/或光輻射之穩定性。在此方面，添加劑可包括(但不限於)交聯劑、光敏劑、抗氧化劑、助黏劑、界面活性劑、熱酸及/或熱鹼產生劑等。任何此等添加劑能以其任何組合的混合物使用。

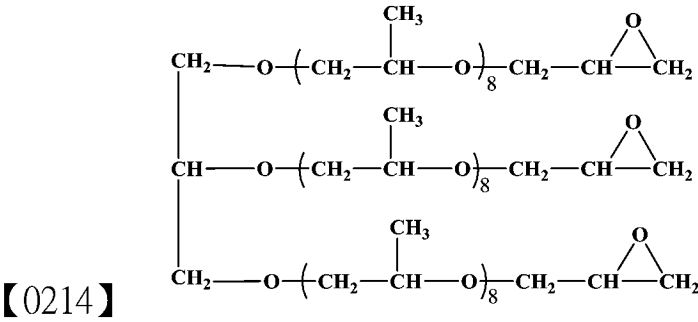
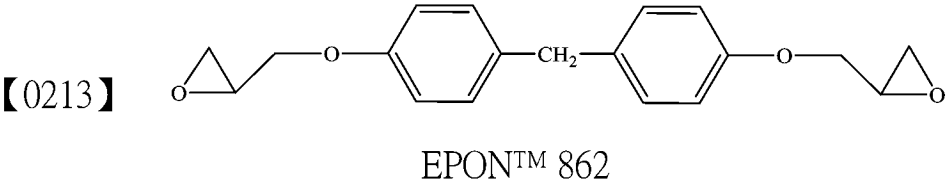
【0211】 如上述方案 I 所總結，令人驚訝地，現已發現使用合適的交

聯化合物現可改善由本發明組成物形成之影像質量。亦即，藉由使用合適的交聯劑諸如環氧化合物，現可進一步降低未曝光區域之溶解率，因此如以下具體實施例進一步的說明，產生非常高解析度之影像。此項技術已知的任何能帶來該等效果的交聯化合物可用於形成本發明之組成物，例如環氧化合物。如上所述，例示性環氧化物及其他交聯添加劑包括(但不限於)雙酚 A 環氧樹脂(LX-01：其中 n 為 1~2，日本、大阪、Daiso Chemical Co.,Ltd.)、2,2' -((((1-(4-(2-(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)丙-2-基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-仲苯基))雙(氧基))雙(亞甲基))雙(環氧乙烷)(Techmore VG3101L，Mitsui Chemical Inc.)，亦能以商品名 EPON™ 828 從 Momentive Specialty Chemicals Inc. 獲得)、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚(TMPTGE：CVC Specialty Chemicals, Inc.)、1,1,3,3,5,5-六甲基-1,5-雙(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)三矽氧烷(DMS-E09：Gelest Inc.)、液體環氧樹脂(D.E.R.™ 732，其中 n 為 8~10 及 D.E.R.™ 736，其中 n 為 4~6)：皆來自 Dow Chemical Company)、雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷(EPON™ 862，Hexion Specialty Chemicals Inc.)、甘油的聚(氧丙烯基)環氧醚的三縮水甘油醚(以 Heloxy 84 或 GE-36 從 Momentive Specialty Chemicals Inc.購得)、2-((4-(第三丁基)苯氧基)甲基)環氧乙烷(以 Heloxy 65 從 Momentive Specialty Chemicals Inc.購得)及矽酮改質的環氧化合物(以 BY16-115 從 Toray-Dow Corning Silicone Co.,Ltd.購得)，它們如下所示：



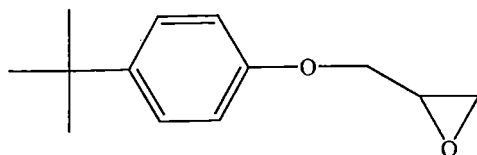


D.E.R.™ 732，其中，n 為 8~10 以及 D.E.R.™ 736，其中，n 為 4~6

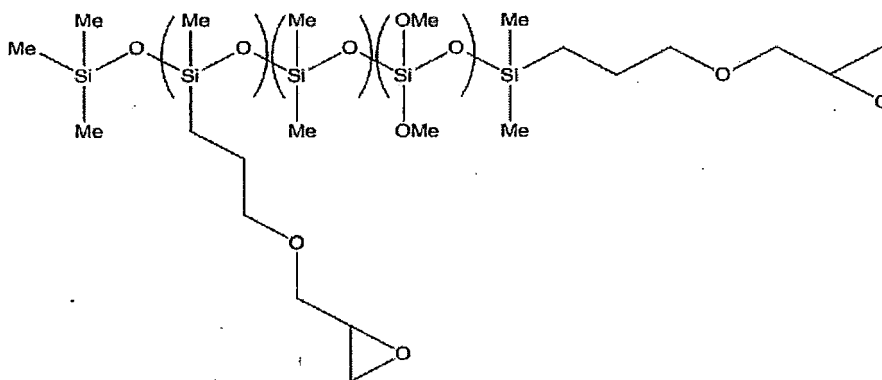


甘油的聚(氧丙烯基)環氧醚的三縮水甘油醚，以 Heloxy 84 或 GE-36 從 Momentive Specialty Chemicals Inc.購得；

【0215】



2-((4-(第三丁基)苯氧基)甲基)環氧乙烷，以 Heloxy 65 從 Momentive Specialty Chemicals Inc.購得；及



【0216】

矽酮改質的環氧化合物，以 BY16-115 從 Toray-Dow Corning Silicone Co.,Ltd. 購得。

【0217】 其他例示性環氧樹脂或交聯添加劑尤其包括 Araldite MTO163 及 Araldite CY179(由 Ciba Geigy 製造)；及 EHPE-3150、Epolite GT300 及(由 Daicel Chemical 製造)。

【0218】 在本發明組成物之一個實施形態中，沒有任何限制而可用於本發明組成物中的環氧化物係選自包括以下之組群：

【0219】 甘油的聚(氧丙烯基)環氧醚的三縮水甘油醚；

【0220】 三羥甲基丙烷三縮水甘油醚；

【0221】 雙酚 A 環氧氯丙烷系環氧樹脂；

【0222】 聚丙二醇環氧氯丙烷系環氧樹脂 (D.E.R.<sup>TM</sup> 732)；

【0223】 雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷 (EPON 862)；

【0224】 對第三丁基酚的縮水甘油醚(Heloxyl 65)；

【0225】 聚乙二醇二縮水甘油醚(PEGDGE)；

【0226】 聚丙二醇二縮水甘油醚(PPGDGE)；及

【0227】 該等之任何組合之混合物。

【0228】 所用環氧化合物的量可根據預期結果而變化。舉例而言，該量通常可在聚合物的約 0~60 重量份內變化，通常為約 2~約 30 重量份，但該等材料之其他有利的量亦適當且在本發明範圍內。此外，本文中枚舉的一種以上不同類型之環氧化合物可用於本發明組成物中，從而可視需要改變各自的量。

【0229】 有利的是，如上所述，現已發現在本發明組成物中的環氧化合物之審慎選擇可提供某些非預期益處。舉例而言，現已發現具有某些所需環氧當量和 Log P 的環氧化合物提供某些驚人益處。如本文中所用，“Log P”係分配係數(P)之測定值，係在平衡狀態下兩種不混溶相(水和 1-辛醇)之混合物中化合物之濃度比。通常，Log P 值越低，該等環氧化合物在水中之混溶性越高。該等益處尤其包括所改善的 DFL 特性及熱回流特性。此等特徵從以下具體實施例變得更加明顯。還應注意，從本發明得到之各種益處取決於本文中所述之許多因素，且其中一些可容易被熟習此項技術者理解。因此，在一些實施形態中，本發明之可光定義組成物包含環氧當量超過約 200 之環氧化合物。在其他實施形態中，該環氧當量可在約 200~400 或更高之範圍內。而且，該等環氧化合物之 Log P 值可在約-0.3~約-0.8 之範圍內；在其他實施形態中，該等 Log P 值為約-0.4~約-0.6。在一些實施形

態中，環氧化合物當量為約 300~400，且 Log P 值為約-0.3~-0.4。

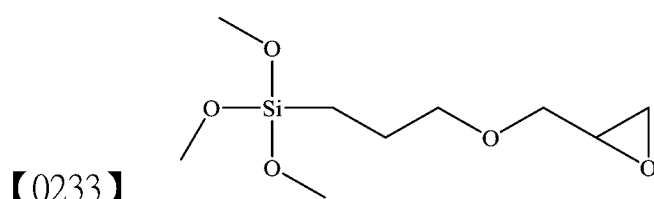
【0230】 應理解，本發明之例示性實施形態可包括其他合適的成分及/或材料，諸如對於調配和使用依本發明的聚合物組成物所需者。該等其他合適的成分及/或材料包括一種以上選自敏化劑成分、溶劑、催化劑清除劑(catalyst scavenger)、穩定劑、反應性稀釋劑等中之成分。

【0231】 依本發明之聚合物組成物，還可以包含任選成分，該等成分可用於改善組成物及所得層二者特性的目的，例如組成物對所需曝光輻射波長的敏感性。該等任意成分的實例包括各種添加劑，諸如溶解促進劑、界面活性劑、矽烷偶合劑、調平劑(eveling agent)、抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、交聯劑等。該等添加劑包括(但不限於)作為溶解促進劑之雙酚 A 及 5-降莖烯-2,3-二羧酸；諸如 TSF4452(Toshiba Silicone Co.,Ltd)之矽酮界面活性劑(silicone surfactant)或諸如 Megaface F-556 之任何其他合適的界面活性劑；來自 DIC Corp.之具有親水基和親油基的非離子或陰離子氟化低聚物；諸如  $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷之矽烷偶合劑；諸如  $\gamma$ -(甲基丙烯醯氧基丙基)三甲氧基矽烷之調平劑；諸如新戊四醇四(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)(IRGANOX™ 1010，來自 BASF)、3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基-十八烷基酯苯丙酸(IRGANOX™ 1076，來自 BASF)及硫代二仲乙基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯基)丙酸酯](IRGANOX™ 1035，來自 BASF)之抗氧化劑；諸如三烷基磷酸酯或其他有機磷化合物之阻燃劑；以及諸如聚(丙二醇)之塑化劑。

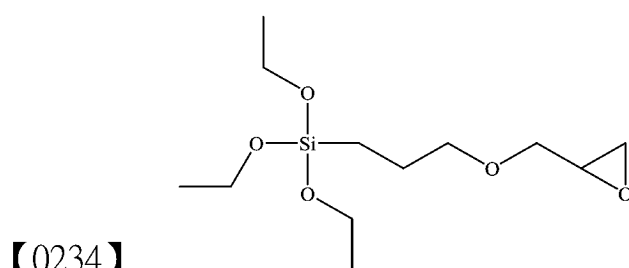
【0232】 此外，可向本發明組成物添加各種其他添加劑/成分，係用於形成光成像層，使得其機械及其他特性可視需要被調整。而且，可使用

其他添加劑來改變加工性，其包括增加聚合物對熱及/或光輻射之穩定性。

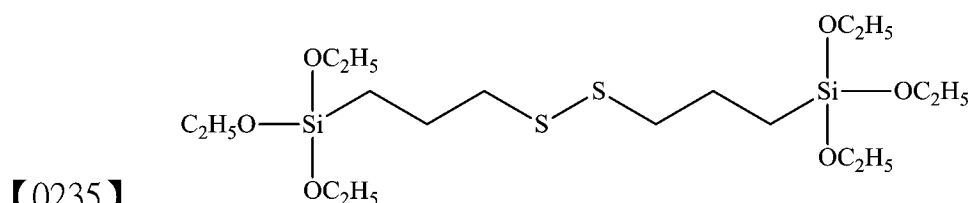
在此方面，添加劑可包括(但不限於)交聯劑、助黏劑等。該等化合物的非限制性實例係選自包括以下之組群，可購得之材料係由該等商品名表明。



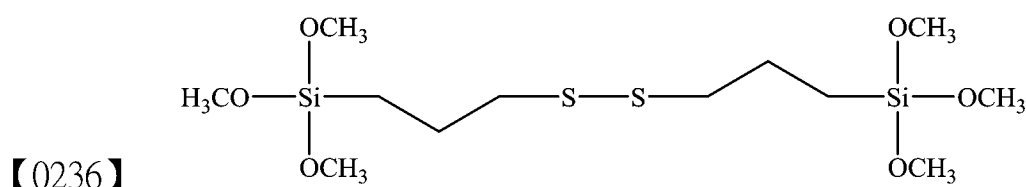
三甲氧基(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)矽烷，通常亦稱為 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(KBM-403E，來自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)；



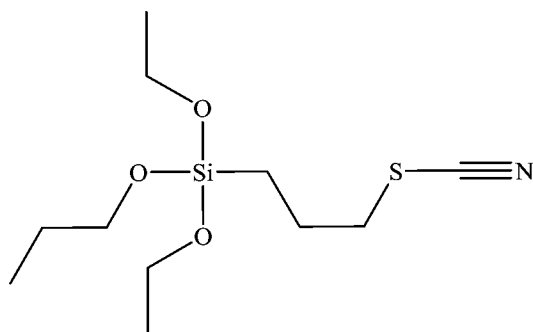
三乙氧基(3-(環氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)矽烷，通常亦稱為 3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷(KBE-403，來自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)；



((三乙氧基矽基)丙基)二硫化物(Si-75 或 Si-266，來自 Evonik)；

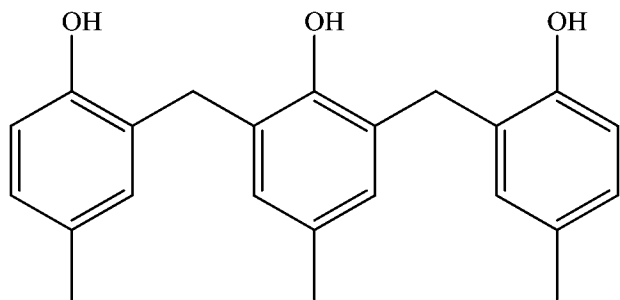


((三甲氧基矽基)丙基)二硫化物；



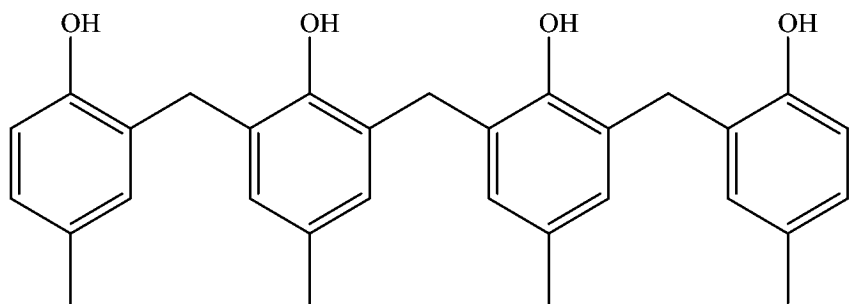
【0237】

二乙氧基(丙氧基)(3-氰硫基丙基)矽烷，以 SIT-7908.0 從 Gelest 購得；



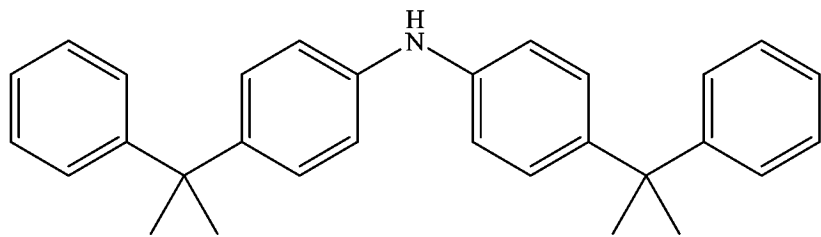
【0238】

2,2' -((2-羟基-5-甲基-1,3-仲苯基)雙(亞甲基))雙(4-甲酚)(AO-80，來自日本 TCI)；



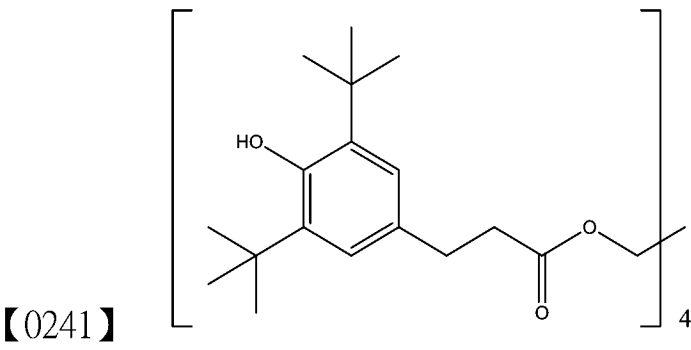
【0239】

6,6' -亞甲基雙(2-(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲酚)(4-PC)；

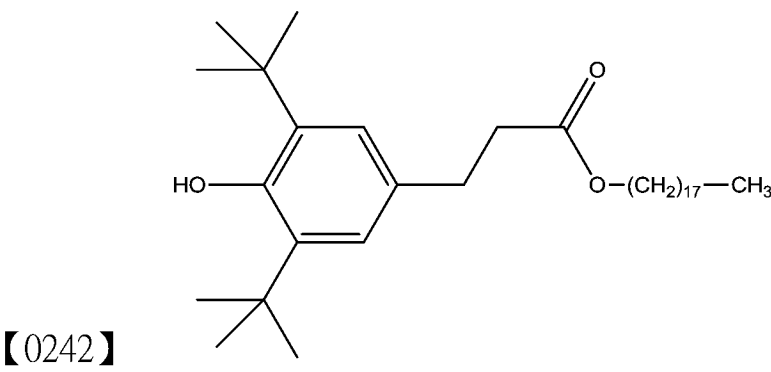


【0240】

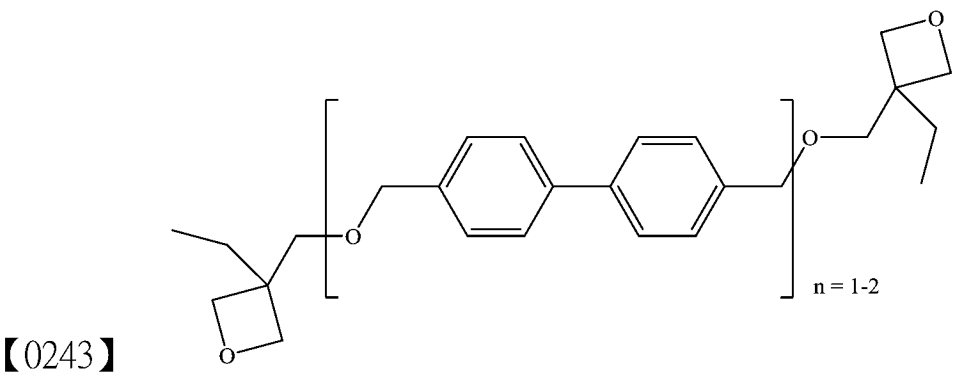
雙(4-(2-苯基丙-2-基)苯基)胺，以 Naugard-445 從 Addivant 購得；



新戊四醇四(3-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(Irganox 1010，來自 BASF)；



3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-十八烷基酯苯丙酸(Irganox 1076，來自 BASF)；及



3,3'-[[1,1'-聯苯基]-4,4'-二基雙(亞甲基氧基亞甲基)]雙[3-乙基-氧環丁烷

【0244】 本發明之實施形態中，此等成分通常溶解於溶劑中，並且製成清漆形式(vernish form)待用。作為溶劑，可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞砷(DMSO)、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚(PGME)、

二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基乙基酮(MEK)、甲基戊基酮(MAK)、環己酮、四氫呋喃、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-單甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯等。該等可單獨使用或者任意選擇兩種以上混合使用。

【0245】 在本發明組成物之一個實施形態中，用於形成組成物的溶劑係選自包括丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)及其任何組合的混合物之組群。

【0246】 如上所述，本發明之一些實施形態包含包括至少一個由依本發明的聚合物組成物實施形態之膜形成的自成像層結構，諸如光電子結構。

【0247】 本發明之上述結構實施形態容易藉由以下方式形成：首先，將聚合物組成物澆鑄(casting)或施用(apply)於適當基板上而形成層或膜；接著，將基板以適當溫度加熱適當時間，將該等時間和溫度設定為足以基本上移除所有該等組成物之澆鑄溶劑。在該第一次加熱之後，將該層成像曝光於適當波長的光化輻射。如上所述，上述成像曝光導致該層曝光部分中所含的 PAG 經受化學反應而形成游離酸，其使該等曝光部分對於水性鹼溶液(通常為氫氧化四甲銨(TMAH)溶液)的溶解率提高。以此方式，該等曝光部分被移除，且未曝光部分得以保持。接著，進行第二次加熱而使聚合物部分之閉環及/或與環氧化物添加劑(如果存在)交聯，因此基本上使該等未曝光部分之聚合物“硬化”以形成本發明之上述結構實施形態。

【0248】 仍需注意，對已成像和顯影的層進行第二次加熱步驟亦即曝光後烘烤(PEB)。第二次加熱步驟中，聚合物層之熱硬化可藉由使用所添加之添加劑諸如本文中描述的環氧化物及/或其他交聯劑來實現。

【0249】 因此，進一步提供藉由將如本文中描述的本發明組成物硬化而獲得之硬化產物。在本發明之另一實施形態中，還提供了包含本發明硬化產物的光電子或微電子裝置，其具有在 1MHz 下係 3.2 以下之介電常數。

【0250】 以下實施例說明用於製備依本發明的組成物實施形態的方法，但實質上並不受限制。

【0251】 還應注意，以下實施例係對本發明之特定化合物/單體、聚合物及組成物之製備及使用方法進行詳細說明者。詳細的製備方法屬於上述更一般性地說明之製備方法的範圍，並用於舉例說明。實施例僅用於說明之目的，並非旨在對本發明之範圍進行限制者。實施例及整個說明書中所使用的單體與催化劑的比例基於莫耳對莫耳之比。

【0252】 實施例(通用)

【0253】 除非另有指明，以下定義用於下列實施例中。

【0254】 PENB :5-苯基乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯 ;MA :馬來酸酐 ;PBG-1 :Irgacure 369-2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-(4-嗎啉代苯基)丁-1-酮 ;PBG-2 :WPBG-140-1-(蒽醌-2-基)乙基咪唑羧酸酯 ;鹼-1 :1-苯基-2-(嘧啶-1(6H)-基)乙酮 ;Base-2 :O-(2-胺基丙基)-O'-(2-甲氧基乙基)聚丙二醇 ;鹼-3 :胺封端的聚(N-異丙基丙烯醯胺) ;PAG-1 :GSID26-A-雙(4-((4-乙醯基苯基)硫基)苯基)(4-(苯硫基)環己基)鎢三((三氟甲基)磺醯基)甲烷 ;PAG-2 :1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基三氟甲磺酸鹽 ;PAG-3 :1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸鹽 ;THF :四氫呋喃 ;EtOAc :乙酸乙酯 ;MeOH :甲醇 ;NMP :N-甲基-2-吡咯啉酮 ;PGMEA :丙二醇單甲醚乙酸酯 ;TMPTGE :三羥甲基丙烷三縮水甘油醚 ;SIT-7908.0 :二乙氧

基(丙氧基)(3-硫氰基丙基)矽烷；Si-75：((三乙氧基矽基)丙基)二硫化物；KBM-403E：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷；GE-36：甘油的聚(氧丙烯)環氧醚的三縮水甘油醚；Naugard-445：雙(4-(2-苯基丙-2-基)苯基)胺；Megaface F-556：來自 DIC Corp.的具有親水基和親油基之氟基低聚物；HPLC：高效液相層析法；GPC：凝膠滲透層析術； $M_w$ ：重量平均分子量； $M_n$ ：數量平均分子量；PDI：多分散性指數；pphr：每百份樹脂的份數；FT-IR：傅立葉變換-紅外；NMR：核磁共振；TGA：熱重分析。

**【0255】** 聚合物

**【0256】** 用於形成本發明感光性組成物之聚合物係通常在文獻中是已知的，並且係依公知的文獻步驟製備。參見例如美國專利第 8,715,900 號，有關用於形成本發明調配物的 ROMA 聚合物的所有合成步驟。

**【0257】** 可光成像組成物

**【0258】** 以下實施例說明本發明之各種組成物之形成，包含聚合物、光致產酸劑、光致產鹼劑及/或鹼，具有本文所述之各種其他成分/添加劑。

**【0259】** 實施例 1

**【0260】** 將具有使用甲醇( $M_w$  8,700，PDI 2.0，實質上具有式(IIA)之重複單元，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環共聚物(ROMA)(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 GBL(150 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-2(2pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-1(0.5pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-3(15pphr)、作為助黏劑之 KBM-403E(3pphr)及 GBL(300pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由

經  $1\mu\text{m}$  細孔(pore)聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^{\circ}\text{C}$  下儲存。

【0261】 實施例 2~5

【0262】 在實施例 2~5 中，將作為交聯劑之 TMPTGE(30pphr)添加到此等組成物中，除此之外，基本上重複實施例 1 之步驟，並且另外進行了以下修改。對於 PAG-2，實施例 3 中用 PAG-3(3pphr)代替，實施例 4 中用 PAG-4(3pphr)代替，且實施例 5 中用 PAG-5(3pphr)代替。將此等實施例的每一個中形成之混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經  $1\mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^{\circ}\text{C}$  下儲存。

【0263】 實施例 6

【0264】 將具有使用甲醇( $M_w$  8,600，PDI 1.9，實質上具有式(IIA)之重複單元，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 PGMEA(800 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-1(5pphr)、作為光致產鹼劑之 PBG-1(5pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(40pphr)、作為助黏劑之 KBM-403E(3pphr)及作為非離子界面活性劑之 Megaface F-556(0.3pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經  $0.2\mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^{\circ}\text{C}$  下儲存。

**【0265】 實施例 7**

**【0266】** 除了使用 PBG-2 代替 PBG-1 之外，在實施例 7 中基本上重複實施例 6 之步驟。

**【0267】 實施例 8**

**【0268】** 將具有使用甲醇( $M_w$  8,600，PDI 1.9，實質上具有式(IIA)之重複單元，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 PGMEA(800 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-1(5pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-1(5pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(40pphr)、作為助黏劑之 KBM-403E(3pphr)及作為非離子界面活性劑之 Megaface F-556(0.3pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經  $0.2\ \mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^\circ\text{C}$  下儲存。

**【0269】 實施例 9**

**【0270】** 將具有使用甲醇( $M_w$  8,700，PDI 2.0，實質上具有式(IIA)之重複單元，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 GBL(150 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-1(4.7pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-2(2.5pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(20pphr)、作為交聯劑之 GE-36(40pphr)、SIT 7908.0(3pphr)、Naugard 445(5pphr)、AO-80(5pphr)、Megaface F-556(0.3pphr)及 GBL(100pphr)，於適當

尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經  $1\mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^{\circ}\text{C}$  下儲存。

【0271】 實施例 10

【0272】 將具有使用甲醇( $M_w$  8,700，PDI 2.0，實質上具有式(IIA)之重複單元，其中  $R_1$  為甲基且  $R_2$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 GBL(150 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-1(4pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-1(0.25pphr)、作為鹼性添加劑之 Base-3(16pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(20pphr)、作為交聯劑之 GE-36(40pphr) SIT 7908.0(3pphr) Naugard 445(5pphr) AO-80(5pphr)及 Megaface F-556(0.3pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經  $1\mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於  $5^{\circ}\text{C}$  下儲存。

【0273】 實施例 11~16

【0274】 溶解率(DR)及 FT-IR 測量

【0275】 以下實施例說明實施例 1~10 之組成物之溶解率(DR)測量。將實施例 1 及 2 之組成物以 500rpm 旋塗在 4 英寸熱氧化矽晶圓上 30 秒，並於  $110^{\circ}\text{C}$  下施用後烘烤(PAB：post apply baked)3 分鐘，以形成來自實施例 1~10 的各個組成物之膜。將晶圓切割成兩部分。首先將該膜之一部

分曝露於  $1\text{J}/\text{cm}^2$  劑量之全面曝光(EXD)，並於  $130^\circ\text{C}$  下曝光後烘烤(PEB)5 分鐘。將另一部分於  $130^\circ\text{C}$  下烘烤 5 分鐘以不進行全面曝光而模擬 PEB。測量此等膜之膜厚度，並發現其範圍係  $2\sim 4\mu\text{m}$ 。將此行浸入 2.38wt.%TMAH，並間隔 5 ~ 40 秒時間後再次測量膜厚度(FT)。溶解率(DR)在 2.38wt.%TMAH(nm/sec)中被估計為膜厚度對時間圖的斜率。類似地，在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將各實施例 1 中使用的 GBL 中之聚合物溶液以 500rpm 旋塗 30 秒，並於  $110^\circ\text{C}$  下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，然後於  $130^\circ\text{C}/5$  分鐘下進行第二次烘烤以模擬 PEB。使用與上述相同的步驟，估計膜厚度  $2.03\mu\text{m}$  的此膜之溶解率為 63nm/sec。

#### 【0276】 FT-IR 測量

【0277】 除了沒有進行用於 IR 測量的 TMAH 浸漬以外，使用與如上述用於 DR 測量的方法相同的方法準備實施例 1 及 2 的組成物之膜(實施例 13~16)。在此項研究中還包括單獨的聚合物溶液(實施例 11 及 12)。刮掉少量膜，並在金剛石單元(cell)獲取它們的 FT-IR 光譜。在約  $1853\text{cm}^{-1}$  和  $1774\text{cm}^{-1}$  處觀察到的 FT-IR 峰係環酐特性(結構 IIB)，且在約  $1735\text{cm}^{-1}$  處的峰係羧酸和羧酸酯之羰基特性(結構 IIA，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)。峰高表示在約  $1774\text{cm}^{-1}$  處的環酐並且羧酸及其甲酯係從對所有光譜一致繪製的任意基線測量。將膜中存在的環酐之相對量與彼等峰高的比率進行比較。

【0278】 作為環酐之相對存在與此等膜之溶解率的比較之 FT-IR 峰比率係總結於表 1 中。從表 1 之實施例 11 及 12 中給出的聚合物溶液的資料證實，參入第二烘烤步驟以模擬 PEB 引起聚合物之酸-酯基部分閉環，以產生與其溶解率的一些降低相關之環酐形式(結構 IIB)。此效果係在使用實施

例 1 之組成物的未曝光膜中更顯著，如實施例 13 中證實。亦即，即使沒有曝露於光，PEB 亦會使開環的式(IIA)之重複單元更加環化成酸酐形式，例如式(II B)之重複單元。然而，如在實施例 14 中證實，此效應係在曝光區域中不太突出，例如實施例 1 之組成物，當以 1J/cm<sup>2</sup>劑量曝露於化學光線(actinic light)時降低閉環程度以形成式(II B)之重複單元，因為曝露使得 PAG 形成被鹼中和的游離酸，因而，組成合物中不存在影響閉環以形成酸酐的足夠的鹼。結果，這促進膜之曝光與未曝光區域的溶解率(DR)對比度，其中曝光區域具有比未曝光區域更高的 DR，使得此等調配膜之正色調影像具有良好的影像解析度。此 DR 對比度係在實施例 15 及 16 中更加突出，其中除了 PAG 和鹼性添加劑之外，三官能環氧交聯劑亦存在於組成物(例如實施例 2 之組成物)中。

【0279】 表 1

| 實施例 | 組成物實施例              | EXD(1J/cm <sup>2</sup> ) | PEB | 峰比率<br>(1774cm <sup>-1</sup> /1735cm <sup>-1</sup> ) | DR(nm/sec) |
|-----|---------------------|--------------------------|-----|------------------------------------------------------|------------|
| 11  | 只有 PENB/MA、ROMA 聚合物 | 否                        | 否   | 0.57                                                 | 84         |
| 12  | 只有 PENB/MA、ROMA 聚合物 | 否                        | 是   | 0.70                                                 | 63         |
| 13  | 1                   | 否                        | 是   | 0.87                                                 | 19         |
| 14  | 1                   | 是                        | 是   | 0.64                                                 | 56         |
| 15  | 2                   | 否                        | 是   | 0.93                                                 | 0(極低)      |
| 16  | 2                   | 是                        | 是   | 0.76                                                 | 24         |

【0280】 圖 1 係顯示由實施例 15 及 16 獲得的膜之 FT-IR 光譜。從圖 1 可證實，對於膜未曝露於輻射下的來自實施例 15 的膜的 1774cm<sup>-1</sup>(閉環或酸酐峰)和 1735cm<sup>-1</sup>(由於羰基之游離酸、酯或羧酸與環氧化物交聯而產生的

峰)的相對峰高，比由於酸酐的峰較小的來自實施例 16 的膜清楚地顯示出更多的閉環(例如更顯著的酸酐峰)。

【0281】 如上文討論的方案 1 所示，曝光區域中的鹼性添加劑被酸中和，該酸形成於藉由 PAG 光轉化的膜的彼等區域中。因此，在 PEB 步驟期間，於曝光區域中不發生顯著性變化。然而，如上所述之 FT-IR 光譜研究證實，在沒有任何酸對存在於未曝光區域中的鹼性添加劑進行中和的情況下鹼性添加劑將引起式(IIA)至(IIB)之重複單元的閉環，從而限制曝光區域中的水性鹼溶解度。此外，當環氧交聯劑亦存在於組成物中時，鹼性添加劑可催化未曝光區域中聚合物之交聯。這可能導致未曝光區域之水性鹼顯影性(aqueous base developability)進一步降低。因此產生高解析度之正色調影像，其藉由以下實施例進一步進行說明。

【0282】 光成像實施例

【0283】 實施例 17~24

【0284】 以下實施例說明實施例 1~8 之組成物之光成像能力。在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將實施例 1~8 之組成物旋塗 30 秒，對於實施例 1~5 之組成物以 800rpm 轉速旋塗，對於實施例 6~8 之組成物以 4500rpm 轉速旋塗。在各實施例中，在熱板上將塗膜施用後烘烤(PAB)3 分鐘，對於實施例 1~5 之組成物於 110°C 下進行，對於實施例 6~8 之組成物於 100°C 下進行。然後使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以 1000mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量將膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於 365nm 下使用帶通濾波器)。對經曝光的膜進行曝光後烘烤(PEB)，在水坑(puddle)中使用 2.38wt.%TMAH 顯影給定時間(Dev.)，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。於 PAB 及顯影後測量膜厚度

(FT)。未經曝光的膜的厚度損失或暗視野損失(DFL)由顯影後膜未曝光區域之 FT 損失百分率確定。在一些事例中，在未曝光區域中存在膜厚度之增益(gain)。這是由於膜的膨脹，係表示為正值，典型的膜損失係表示為負值。藉由光學顯微鏡觀察影像(溝槽、柱以及接觸孔)之形成，以從其他們的自上而下的影像中確定溝槽、柱以及接觸孔(CH)的解析能力。

【0285】 在烘箱中，將此等已成像膜在氮氣氛下於 200℃下硬化 1 小時以確定它們的熱流。基於藉由光學顯微鏡觀察到的硬化後特徵保持完整之觀察值(observation)，熱流被認為對於實施例 17~24 係良好。

【0286】 表 2 係總結了從實施例 1~8 之組成物產生的膜之光成像結果的觀察特性。

【0287】 表 2

| 實施例 | 組成物<br>實施例 | FT<br>(μm) | 劑量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | PEB<br>(°C/min) | Dev.<br>(sec) | DFL<br>(%) | 解析度(μm)<br>溝槽/柱/CH |
|-----|------------|------------|-----------------------------|-----------------|---------------|------------|--------------------|
| 17  | 1          | 1.74       | 510                         | 130/5           | 30            | -74        | 3/5/3              |
| 18  | 2          | 2.15       | 510                         | 135/3           | 150           | -3         | 7/7/3              |
| 19  | 3          | 2.36       | 405                         | 125/3           | 45            | -2         | 7/7/3              |
| 20  | 4          | 2.53       | 510                         | 135/3           | 385           | +9         | 10/10/5            |
| 21  | 5          | 2.27       | 327                         | 135/3           | 95            | -3         | 10/10/5            |
| 22  | 6          | 1.00       | 255                         | 140/3           | 45            | -6         | 7/15/10            |
| 23  | 7          | 1.06       | 405                         | 110/2           | 30            | +4         | 3/5/5              |
| 24  | 8          | 0.90       | 327                         | 無               | 36            | -32        | 3/7/5              |

【0288】 實施例 25

【0289】 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將實施例 9 之組成物以 1000rpm 轉速旋塗 30 秒。在熱板上將塗膜於 120℃下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚

度  $7.89\ \mu\text{m}$  的膜。然後使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以  $700\text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於  $365\text{nm}$  下使用帶通濾波器)。在熱板上將經曝光的膜於  $140^\circ\text{C}$  下曝光後烘烤(PEB)3 分鐘。PEB 後之膜厚度係  $7.59\ \mu\text{m}$ 。在水坑中使用  $2.38\text{wt.}\%\text{TMAH}$  將該膜顯影 30 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。顯影後之膜厚度(FT)係  $3.48\ \mu\text{m}$ 。根據顯影前後之膜厚度，計算未經曝光的膜厚度損失或  $54\%$  暗視野損失(DFL)。藉由光學顯微鏡觀察到解析度約  $7\ \mu\text{m}$  之溝槽和解析度約  $25\ \mu\text{m}$  之接觸孔。

【0290】 實施例 26

【0291】 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將實施例 10 之組成物以  $2000\text{rpm}$  轉速旋塗 30 秒。在熱板上將塗膜於  $120^\circ\text{C}$  下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚度  $9.55\ \mu\text{m}$  的膜。然後使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於  $365\text{nm}$  下使用帶通濾波器)。在熱板上將經曝光的膜於  $140^\circ\text{C}$  下曝光後烘烤(PEB)5 分鐘。PEB 後之膜厚度係  $9.08\ \mu\text{m}$ 。在水坑中使用  $2.38\text{wt.}\%\text{TMAH}$  將該膜顯影 115 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。顯影後之膜厚度(FT)係  $7.55\ \mu\text{m}$ 。根據顯影前後之膜厚度，計算未經曝光的膜厚度損失或  $17\%$  暗視野損失(DFL)。圖 2A 和圖 2B 係顯示於  $255\text{mJ}/\text{cm}^2$  曝光劑量下分別為  $5$  和  $10\ \mu\text{m}$  溝槽橫截面之掃描電子顯微鏡(SEM)顯微圖。

【0292】 實施例 27

【0293】 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將實施例 10 之組成物以  $1500\text{rpm}$  轉速旋塗 30 秒。在熱板上將塗膜於  $120^\circ\text{C}$  下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚度  $13.77\ \mu\text{m}$  的膜。然後使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以

700mJ/cm<sup>2</sup>曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於 365nm 下使用帶通濾波器)。在熱板上將經曝光的膜於 140°C 下曝光後烘烤(PEB)5 分鐘。PEB 後之膜厚度係 13.28  $\mu$ m。在水坑中使用 2.38wt.%TMAH 將該膜顯影 155 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。顯影後之膜厚度(FT)係 10.67  $\mu$ m。根據顯影前後之膜厚度，計算未經曝光的膜厚度損失或 20%暗視野損失(DFL)。在烘箱中，將該膜在氮氣氛下於 180°C 下硬化 2 小時。圖 3 係顯示於 283mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量下進行硬化步驟之後的 10  $\mu$ m 溝槽橫截面之 SEM 顯微圖。

【0294】 實施例 28

【0295】 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將實施例 10 之組成物以 1100rpm 轉速旋塗 30 秒。在熱板上將塗膜於 110°C 下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚度 10.51  $\mu$ m 的膜。然後使用圖案化遮罩，以 500mJ/cm<sup>2</sup>曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於 365nm 下使用帶通濾波器)。在熱板上將經曝光的膜於 140°C 下曝光後烘烤(PEB)6 分鐘。PEB 後之膜厚度係 10.12  $\mu$ m。在水坑中使用 2.38wt.%TMAH 將該膜顯影 95 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。顯影後之膜厚度(FT)係 7.85  $\mu$ m。根據顯影前後之膜厚度，計算未經曝光的膜厚度損失或 22%暗視野損失(DFL)。在烘箱中，將該膜在氮氣氛下於 180°C 下硬化 2 小時。圖 4A 係顯示硬化步驟前 25  $\mu$ m 接觸孔(CH)橫截面之 SEM 顯微圖，圖 4B 係顯示硬化步驟後 25  $\mu$ m 接觸孔(CH)橫截面之 SEM 顯微圖。

【0296】 實施例 29~31

【0297】 熱機械特性測量

【0298】 在三個獨立的實施例 29~31 中，在 5 英寸裸矽晶圓上旋塗

實施例 10 之組成物，得到厚度範圍在 9~12  $\mu\text{m}$  的膜。在烘箱中，將每個此等膜在氮氣氛下於 180℃ 下硬化 2 小時。然後測量此等膜之各種熱機械特性，如表 3 中所總結。

【0299】 表 3 調配物實施例 10~12 之熱機械特性

| 測量特性                                         | 實施例 29  | 實施例 30  | 實施例 31  |
|----------------------------------------------|---------|---------|---------|
| 晶圓應力(MPa)                                    | 8±3     | 10±1    | 10±3    |
| T <sub>g</sub> (TMA), °C                     | 106     | 111     | 108     |
| ETB(%)                                       | 4       | 3       | 8       |
| 抗拉強度(MPa)                                    | 39      | 40      | 40      |
| 楊氏模數(GPa)                                    | 1.8     | 2.1     | 1.8     |
| T <sub>d5</sub> /T <sub>d50</sub> , °C (TGA) | 293/380 | 293/392 | 295/465 |

ETB=斷裂伸長率；T<sub>g</sub>=玻璃轉移溫度；TMA=熱機械分析；TGA=熱重分析；T<sub>d5</sub>=觀察到材料損失 5 重量百分率時的溫度；T<sub>d50</sub>=觀察到材料損失 50 重量百分率時的溫度。

【0300】 提供以下比較例 1~4，係顯示在不存在 PAG 的情況下，如此形成的組成物不能被光成像，且在不存在鹼的情況下，如此形成的組成物形成負色調可光成像組成物。

【0301】 比較例 1

【0302】 將具有使用甲醇(M<sub>w</sub>8,700，PDI 2，式(IIA)之重複單元，其中 R<sub>7</sub> 為甲基且 R<sub>8</sub> 為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 GBL(150 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為鹼性添加劑之 Base-1(0.5pphr)和 Base-3(15pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(30pphr)、作為助黏劑之 KBM-403E(3pphr)及 GBL(300pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經 1  $\mu\text{m}$  細孔聚四氟乙烯(PTFE)

盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於 5°C 下儲存。

【0303】 比較例 2

【0304】 將具有使用甲醇( $M_w$  8,700, PDI 2, 式(IIA)之重複單元，其中  $R_7$  為甲基且  $R_8$  為氫)開環的 PENB/MA 係 50:50 莫耳比之單體組成的完全開環 ROMA 共聚物(100 份樹脂)溶解於具有特定量添加劑的 GBL(150 份)中，將表示為每百份樹脂的份數(pphr)之、作為光致產酸劑之 PAG-2(2pphr)、作為交聯劑之 TMPTGE(30pphr)、作為助黏劑之 KBM-403E(3pphr)及 GBL(300pphr)，於適當尺寸的琥珀色 HDPE 瓶中混合。將混合物滾動 18 小時以生成均勻溶液。藉由經 1  $\mu$ m 細孔聚四氟乙烯(PTFE)盤濾機過濾聚合物溶液而去除粒子污染物，將過濾後的聚合物溶液收集在低粒子 HDPE 琥珀色瓶中，並將所得溶液於 5°C 下儲存。

【0305】 比較例 3

【0306】 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將比較例 1 之組成物以 800rpm 轉速旋塗 30 秒。將塗膜於 110°C 下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚度 2  $\mu$ m 的膜。使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以 1000mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於 365nm 下使用帶通濾波器)。將經曝光的膜於 135°C 下曝光後烘烤(PEB)5 分鐘，在水坑中使用 2.38wt.%TMAH 顯影 150 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。在該膜之未曝光區域，顯影後之膜厚度(FT)係 1.87  $\mu$ m。未經曝光的膜厚度損失或 7%暗視野損失(DFL)係由顯影後膜未曝光區域之 FT 損失百分率確定。在該種情況下沒有藉由光學顯微鏡觀察到的影像形成，顯示僅存在鹼性添加劑係不足以影響正色調光成

像。

**【0307】** 比較例 4

**【0308】** 在 4 英寸熱氧化矽晶圓上將比較例 2 之組成物以 800rpm 轉速旋塗 30 秒。將塗膜於 110°C 下施用後烘烤(PAB)3 分鐘，得到厚度 1.45  $\mu\text{m}$  的膜。使用圖案化遮罩與可變密度遮罩之組合，以 1000mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量將該膜曝露於寬頻帶 Hg 蒸氣光源(於 365nm 下使用帶通濾波器)。將經曝光的膜於 135°C 下曝光後烘烤(PEB)1 分鐘，並在水坑中使用 2.38wt.%TMAH 顯影 30 秒，用蒸餾水淋洗，並使用氮氣流乾燥。在膜之未曝光區域，顯影後之膜厚度(FT)係零，顯示整個膜已溶解於 2.38wt.%TMAH。可根據顯影後之膜未曝光區域之 FT 損失百分率，計算未經曝光的膜厚度損失或 100%暗視野損失(DFL)。在該種情況下，藉由光學顯微鏡觀察到負色調影像形成，顯示光致產酸劑之存在係能夠在不存在鹼性添加劑的情況下影響負色調光成像。曝露於 510mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量的區域之膜厚度係 1.64  $\mu\text{m}$ 。可根據顯影後之膜曝光區域之 FT 變化百分率，計算經曝光的膜厚度損失或亮視野損失(BFL：bright field loss)。在該種情況下，觀察到在曝露於 510mJ/cm<sup>2</sup> 曝光劑量的區域中的 12%膜厚度增益。

**【0309】** 儘管已由某些前述實施例對本發明進行了說明，但不應解釋為受此限制，而實際上，本發明包含如上文所揭示的通用區域。在不悖離本發明精神及範圍的情況下，可做出各種修改及具體化。

**【符號說明】**

無



I684826

## 發明摘要

※ 申請案號：105139455

※ 申請日：105 年 11 月 30 日

※ IPC 分類：

G03F 7/004 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 232/08 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

可光成像組成物、硬化產物形成方法、硬化產物及包含該硬化產物的光  
電子或微電子裝置

A PHOTOIMAGEABLE COMPOSITION, A PROCESS FOR FORMING A  
CURED PRODUCT, A CURED PRODUCT AND AN OPTOELECTRONIC  
OR MICROELECTRONIC DEVICE COMPRISING THE CURED PRODUCT

## 【中文】

本發明揭示了包含含光致產酸劑(PAG)及鹼之一系列組成物之實施形態並對其主張權益。該組成物係用作永久介電材料。更特定言之，實施形態揭示了包含含各種降苡烯型環烯烴單體和馬來酸酐的一系列共聚物、PAG 及鹼之組成物，其中馬來酸酐係完全或部分水解，例如開環且完全或部分酯化，該組成物係用於形成在其他各種用途中有效應用於各種電子材料中之永久介電材料。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**圖 1。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

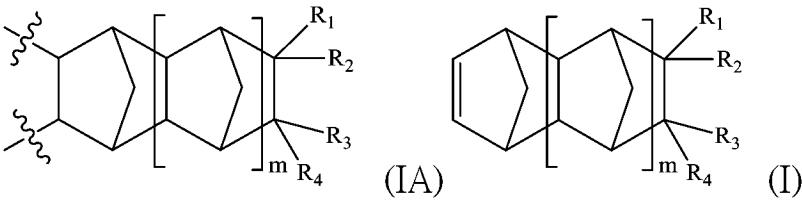
**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

申請專利範圍

1.一種可光成像組成物，其包含：

聚合物，包含式(IA)所表示之一個以上不同的第一重複單元，每個前述第一重複單元係衍生自式(I)之單體，



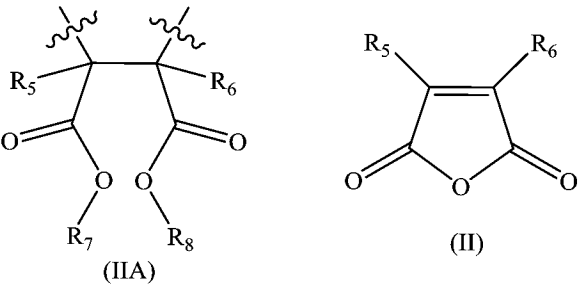
其中，

~~~~~表示與另一重複單元發生鍵結之位置，

m 為 0、1 或 2 的整數，

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 獨立地表示氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、羥基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、全氟(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、全氟(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)環烷氧基、(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)雙環烷氧基、(C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)三環烷氧基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基（其中 a、b、c 為 1~4 的整數）、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基、(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)雜芳氧基、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)酯氧基及鹵素，

以及式(IIA)所表示之第二重複單元，前述第二重複單元係衍生自式(II)之單體；



其中，

$R_5$  及  $R_6$  彼此獨立地選自氫及甲基；

$R_7$  係選自由甲基、乙基、正丙基及正丁基所組成的組群；

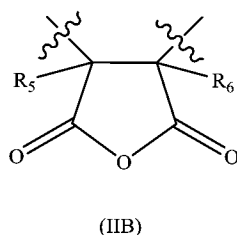
$R_8$  係氫；

光致產酸劑，其在曝露於光化輻射時產生酸；

光致產鹼劑，其在曝露於光化輻射時產生鹼；及

載體溶劑；以及其中產生的該鹼係以足夠的量存在，使得當該組成物曝露於光化輻射時中和產生的該酸。

2.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物還包含衍生自式(II)之單體的式(IIb)之第二不同的重複單元，



其中， $R_5$  及  $R_6$  係如申請專利範圍第 1 項中所定義。

3.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物包含式(IA)之一個以上不同的重複單元，其具有：

$m$  為 0；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  係獨立地選自由氫、甲基、乙基、直鏈或分支鏈( $C_1$ - $C_{12}$ )烷基、苯基( $C_1$ - $C_3$ )烷基及  $-(CH_2)_a-(O-(CH_2)_b)_c-O-(C_1-C_4)$  烷基所組成的組群，其中， $a$  為 1 或 2， $b$  為 2 至 4， $c$  為 2 或 3。

4.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物係具有：

$R_5$  及  $R_6$ ，其各自為氫； $R_7$  係選自由甲基及乙基所組成的組群。

5.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物係具有一個以上衍生自單體的第一重複單元，該單體選自由以下所組成的組群：

5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

5-癸基雙環[2.2.1]庚-2-烯；

5-((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯；

1-(雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-2,5,8,11-四氧雜十二烷；

5-苺基雙環[2.2.1]庚-2-烯；及

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯。

6.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物係具有衍生自單體的第二重複單元，該單體選自由以下所組成的組群：

馬來酸酐；

2-甲基-馬來酸酐(3-甲基呋喃-2,5-二酮)；以及

2,3-二甲基-馬來酸酐(3,4-二甲基呋喃-2,5-二酮)。

7.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述聚合物係選自由以下所組成的組群：

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用甲醇開環；

5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用乙醇開環；及

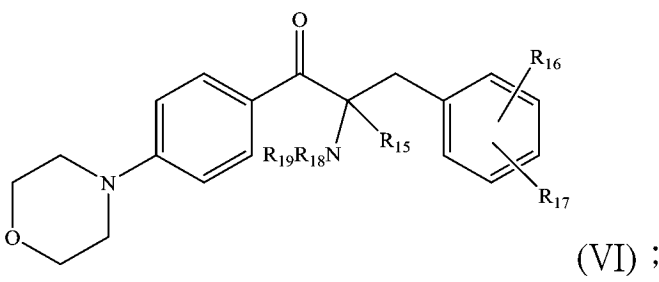
5-苯乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯(PENB)和馬來酸酐之共聚物(50:50 莫耳比)，其中馬來酸酐重複單元使用正丁醇開環。

8.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述光致產酸劑係選自由以下所組成的組群：

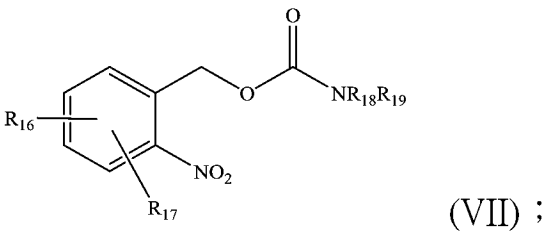
- (對異丙基苯基)(對甲基苯基)-鎢鎢四(五氟苯基)硼酸鹽；
- (2-(4-甲氧基萘基-1-基)-2-氧乙基)二甲基鎢四(全氟苯基)硼酸鹽；
- 雙(4-((4-乙醯苯基)硫基)苯基)(4-(苯硫基)環己基)鎢三((三氟甲基)磺醯基)甲烷；
- 1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基三氟甲磺酸鹽(NIT)；及
- 1,3-二側氧-1H-苯并[de]異喹啉-2(3H)-基 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸鹽。

9.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述光致產鹼劑係選自由以下所組成的組群：

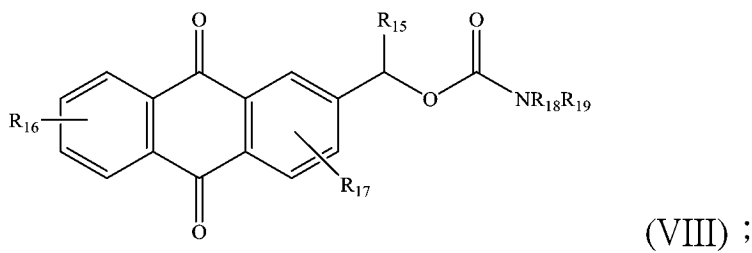
式(VI)之化合物：



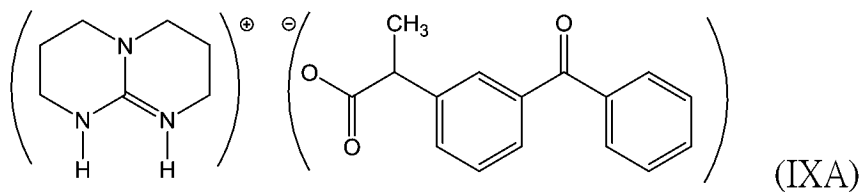
式(VII)之化合物：



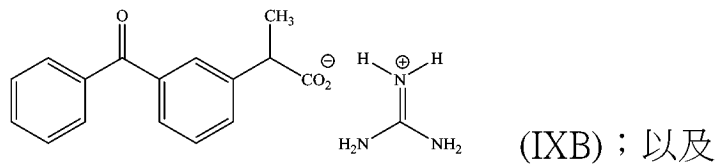
式(VIII)之化合物：



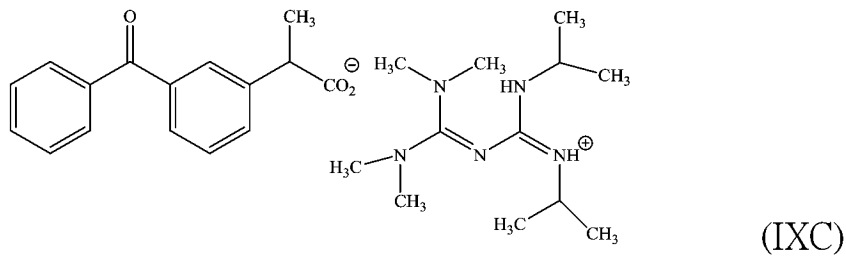
式(IXA)之化合物：



式(IXB)之化合物：



式(IXC)之化合物：



其中，

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 及 R<sub>17</sub> 係相同或不同，且各自彼此獨立地選自由氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基、羥基、鹵素、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基所組成的組群；及

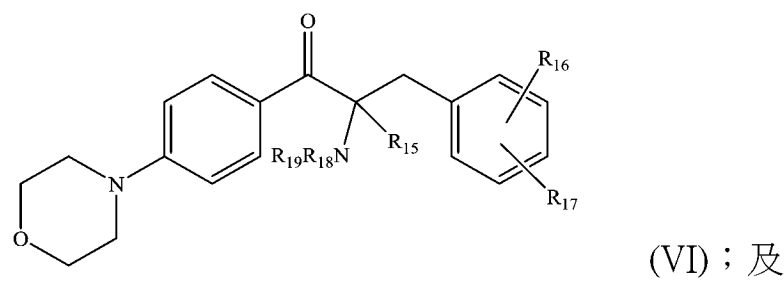
R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 各自彼此獨立地選自由氫、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基所組成的組群；或

R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 與其所連接之氮原子一起形成 5 至 7 圓單環或 6 至 12 圓雙環，

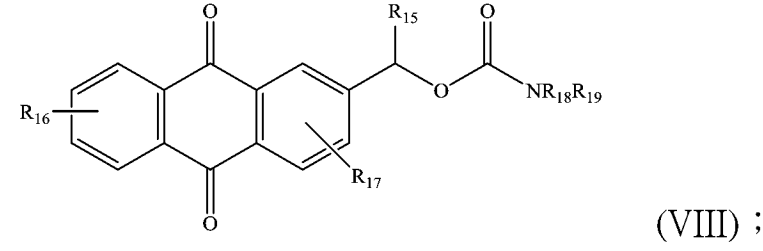
前述環任意包含一個以上選自 O 和 N 之另外的雜原子，且前述環被直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳基、鹵素、羥基、直鏈或分支鏈(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷氧基及(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)芳氧基任意取代。

10.如申請專利範圍第 9 項之可光成像組成物，其中前述光致產鹼劑係選自由以下所組成的組群：

式(VI)之化合物：



式(VIII)之化合物：



其中，

R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 及 R<sub>17</sub> 係相同或不同，且各自彼此獨立地選自由氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基及苯基所組成的組群；及

R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 各自彼此獨立地選自由氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基及正丁基所組成的組群；或

R<sub>18</sub> 及 R<sub>19</sub> 與其所連接之氮原子一起形成吡啶環或嘧啶環。

11.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述光致產鹼劑係選自由以下所組成的組群：

2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁-1-酮；

2-(二甲基胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁-1-酮；

1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蔥-2-基)乙基環己基胺甲酸酯；

1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蔥-2-基)乙基 1H-咪唑-1-羧酸酯；及

1-(9,10-二側氧-9,10-二氫蔥-2-基)乙基嘧啶-1(6H)-羧酸酯。

12.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其還包含選自由以下所組成的組群之環氧樹脂：

甘油的聚(氧丙烯基)環氧醚的三縮水甘油醚；

三羥甲基丙烷三縮水甘油醚；

雙酚 A 環氧氯丙烷系環氧樹脂；

聚丙二醇環氧氯丙烷系環氧樹脂；

雙(4-(環氧乙烷-2-基甲氧基)苯基)甲烷；

對第三丁基酚的縮水甘油醚；

聚乙二醇二縮水甘油醚；

聚丙二醇二縮水甘油醚；及

該等之任何組合之混合物。

13.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述溶劑係選自由以下所組成的組群：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)； $\gamma$ -丁內酯(GBL)；N-甲基吡咯啉酮(NMP)；及該等之任何組合之混合物。

14.如申請專利範圍第 1 項之可光成像組成物，其中前述組成物還包含一種以上選自由以下所組成的組群之添加劑：

助黏劑；

抗氧化劑；

界面活性劑；

熱酸產生劑或熱鹼產生劑；及

該等之任何組合之混合物。

15.一種硬化產物形成方法，其包含：(i)將如申請專利範圍第 1 項之組成物施用於基板上以形成塗膜；(ii)經由所需圖案遮罩將該塗膜曝露於光；(iii)藉由用鹼性顯影液顯影來溶解並移除曝光部分以得獲得所需圖案；及(iv)加熱所得之所需圖案。

16.一種硬化產物，其係藉由硬化如申請專利範圍第 1 項之組成物而獲得。

17.一種光電子或微電子裝置，其包含如申請專利範圍第 16 項之硬化產物，其具有在 1MHz 下係 3.2 以下之介電常數。